LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT URBANA-CHAMPAIGN

540.6
DC
v.20
pt.2

[redacted]

[redacted]Y

Digitized by the Internet Archive
in 2015

https://archive.org/details/chemikerzeitung2034unse

Berichte

XX b

1887

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

ZWANZIGSTER JAHRGANG.

JULI — DECEMBER.

A. W. Palmer

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

NW. KARLSTRASSE 11

1887.

540.6
DC
v.20
pt.2

[redacted]

[redacted]

Sitzung vom 11. Juli 1887.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die »Berliner Ausstellung« der für das Wöhler-Denkmal eingesendeten Modelle, dem Programm entsprechend, mit dem 1. Juli in der Bogenhalle des chemischen Laboratoriums begonnen habe, und ladet die Mitglieder der chemischen Gesellschaft zur Besichtigung derselben angelegentlichst ein. Modelle für die Bewerbung seien ursprünglich zugesagt worden von den HHrn. Dopmeyer, Hannover, F. Hartzer, Berlin, Küsthardt, Hildesheim, E. Lürssen, Berlin, P. Pietsch, Berlin, O. Rassau, Dresden, C. Rusche, Berlin und P. Werner, Berlin. Von diesen sei leider Hr. P. Pietsch von einem frühen Tode ereilt worden; Hr. E. Lürssen sei durch Ueberbürdung mit Arbeiten genöthigt gewesen, von der Bewerbung zurückzutreten. Dagegen sei im Laufe des letzten Monats noch ein weiterer Bewerber, Hr. E. Hübner, Dresden, aufgetreten. Da sich Einige der Genannten mit mehreren Modellen an der Bewerbung betheiligt hätten, so sei schliesslich eine recht interessante Ausstellung zusammengekommen. Was die Beurtheilung der Einsendungen anlange, so habe man sich dahin geeinigt, dass sich die hiesigen Mitglieder der Jury auf Grund der ihnen hier gebotenen Besichtigung ihr Urtheil bilden werden, dass aber die Entscheidung erst erfolgen solle, nachdem die Göttinger Mitglieder gleichfalls Gelegenheit gehabt haben, die Modelle in Augenschein zu nehmen. Zu dem Ende werden die Modelle am Schlusse der nächsten Woche nach Göttingen versendet werden.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Oelert, Hermann, Berlin;
Bordt, Fritz, München;
Levy, Max,
Karpinski, Wincenty,
Baar, Andrew,
Fehrmann, Dr. Waldemar, (all Zürich);
Piggot, Prof. C., Sewanee;
Rischbieth, Dr. P., Göttingen;
Ehrhardt, Ernest Francis, München;

65084

[redacted]a;
Squire, Dr. W. S., London;
Grüneberg, Emil,
Szenic, Wladislaw,
Hoffmann, Julius,
Günther, Ernst,
König, Arnold,
Müller, Rudolf,
Purfürst, Carl,
Kallir, Jacob,
Schulze, Dr. Richard,
Roosen, Oscar,
} Leipzig;
Goedeckemeyer, K., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Boskowitz, Professor, M. D., George W., 1 Livingston Place, New-York, U. S. A. (durch J. F. Holtz und Ferd. Tiemann;
Thiele, Johannes, Alter Markt 10, II,
Voss, Curt von, Königsplatz 2,
} Halle a/S. (durch J. Volhard und H. Erdmann);
Black, Wm. H., 173 Western Avenue, Allegheny City, Pa. U. St. A. (durch H. B. Hill und C. L. Jackson);
Götting, Dr. Gustav,
Kempff, Karl,
Lorenz, Richard,
Koll, Alexander,
} Universitäts-Laboratorium Jena (durch A. Geuther und F. Tiemann);
Irish, P. H., Ritterplan 3,
Schachtebeck, F., Weenderstrasse 20,
} Göttingen (durch V. Meye[r] und R. Buchka);
Nason, Henry B., Professor, Troy, U. S. A. (durc[h] A. W. Hofmann und Ferd. Tiemann);

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

565. *Χρηστομάννος, Α. Κ.* Ἐγχειρίδιον χημείας κατὰ τὰς νεωτέρας τ[ῆς] ἐπιστήμης θεωρίας, πρὸς χρῆσιν τῶν φοιτητῶν τοῦ ἐθνικοῦ πανεπιστ[η]μίου. Μέρος πρῶτον. Ἐν Ἀθήναις 1887.
566. Müller, Albrecht. Die qualitative und quantitative Bestimmung d[es] Holzschliffes in Papier. Berlin 1887.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

449. A. Weller: Vorkommen alkaloïdartiger Basen in Paraffinöl.

(Eingegangen am 25. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine kürzlich in den Monatsheften für Chemie[1]) erschienene Mittheilung von Bandrowski »Ueber das Vorkommen alkaloïdartiger Basen im galizischen Roherdöle« erinnert mich an ähnliche Beobachtungen, welche ich vor längerer Zeit machte. Da ich kaum Gelegenheit haben werde mich eingehender mit dem Gegenstande zu beschäftigen, dürfte eine kurze Notiz darüber trotz ihrer Lückenhaftigkeit zu entschuldigen sein.

Mir begegneten alkaloïdähnliche Körper in dem, als Nebenproduct bei der sächsischen Paraffingewinnung fallenden, sogenannten gelben Paraffinöle von 0.850 — 0.860 specifischem Gewicht, welches bei der Chininfabrikation Verwendung findet. Diese Stoffe treten indessen nur in dem Falle darin auf, wenn die Reinigung des Braunkohlentheeröles mittelst Schwefelsäure[2]) nicht sorgfältig vorgenommen war, und selbst dann nur in kleinen Mengen.

Zur Darstellung wurden etwa 500 kg Paraffinöl mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und die in die saure Lösung übergegangenen Basen abwechselnd und wiederholt mittelst Natronlauge und Aether abgeschieden und mit frischer Säure wieder aufgenommen. Hierdurch wurden anhängende Kohlenwasserstoffe u. s. w. entfernt und schliesslich nach dem Abdestilliren der braungelben, sehr stark grün fluorescirenden ätherischen Lösung, die Basen in Form eines dunkelbraunen, schon mit den Aetherdämpfen etwas flüchtigen Oeles erhalten. Farbe und Fluorescenz rühren von Verunreinigungen, ebenfalls basischer Natur, her, welche bei der Destillation mit Wasserdampf im Kolben zurückblieben, aber nicht näher untersucht wurden.

Die übergegangenen Basen bildeten ein farbloses auf Wasser schwimmendes Oel von 0.98 — 0.99 specifischem Gewicht und sehr intensivem, unangenehmem Geruch, welcher in der Wärme entschieden

[1]) Bd. VIII, 4. Heft, p. 224.

[2]) Die bei der Braunkohlendestillation sich in beträchtlicher Menge bildenden basischen Substanzen gehen zum grössten Theile in die Reinigungssäure über und Letztere, eine dicke schwarze Masse bildend, dürfte eine wahre Fundgrube für zahlreiche, zum Theil wohl noch unbekannte Basen sein.

pyridinartig ist, in der Kälte eigenthümlich an Moder erinnert. Mit der Zeit färben sich die Basen dunkler, sie erstarren noch nicht bei — 11° C. und lösen sich nur sehr wenig in Wasser, ziehen aber im entwässerten Zustande etwas Feuchtigkeit an, welche sich nur durch metallisches Natrium wieder vollständig entfernen lässt. Mit Alkohol, Aether, Chloroform mischen sie sich leicht. Sie sind stickstoffhaltig, aber frei von Sauerstoff und Schwefel. Mit concentrirter Kalilauge erhitzt entwickeln sie stark alkalische Dämpfe, aber kein Ammoniak. Brom wirkt auf die in Chloroform gelösten Basen unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure stark ein, es hinterbleibt ein gelbes, schweres, nicht krystallisirendes Oel. Mit Jodmethyl reagiren sie beim Erwärmen ziemlich heftig und geben einen in der Kälte sehr zähen, nicht krystallisirenden Syrup, der einen sehr starken an die flüchtigen Methylbasen erinnernden Geruch besitzt. Die Basen verbinden sich ferner unter starker Erhitzung mit Säuren, mit flüchtigen Säuren erzeugen sie schon in der Kälte starke Nebel.

Es wurde versucht, das Gemenge durch systematische, fractionirte Destillation in mehrere Bestandtheile zu zerlegen, es gelang dies jedoch nicht. Fast die ganze Menge ging, auch nach oft wiederholter Operation, ziemlich gleichmässig zwischen 220—260° C. über, ohne dass die Temperatur an einem Punkte längere Zeit constant blieb; indessen zeigten die ersten Fractionen einen etwas anderen Geruch als die letzten.

Die neutrale chlorwasserstoffsaure Lösung verhält sich folgendermaassen: Alkalien und kohlensaure Alkalien bewirken ölige Abscheidung der freien Base; viele Salze veranlassen die Ausscheidung des ebenfalls öligen, chlorwasserstoffsauren Salzes, dagegen entsteht mit oxalsaurem Ammon ein weisser krystallinischer Niederschlag. Pikrinsäure giebt einen gelben, Phosphormolybdänsäure einen weissgelben, in Alkohol löslichen, Jodjodkalium einen schwarzen harzigen Niederschlag. Quecksilberchlorid liefert einen weissen Niederschlag, Goldchlorid ein gelbes Oel, Platinchlorid ebenfalls eine gelbe ölige Fällung, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich ist, sich daraus aber nur amorph abscheidet. Kaliumpermanganat wird durch die Base sofort entfärbt.

Das einzige schön krystallisirende Salz scheint das Oxalat zu sein, und der Umstand, dass es in ganz gleicher Form aus den höheren und niederen Fractionen erhalten wird, könnte allein für die Einheit der Körper sprechen. Man stellt das Oxalat durch Fällen der salzsauren neutralen Lösung der Basen dar, oder noch besser durch Sättigen der in Alkohol gelösten Basen mit Oxalsäure. Das Salz krystallisirt sofort in kleinen Nädelchen, welche sehr rasch zu grossen Blättern auswachsen und dann die ganze Flüssigkeit erfüllen. Die umkrystallisirt und getrocknet schön perlmutterglänzenden, sich fettig

anfühlenden, blättrigen Krystalle sind in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich. Auch in Alkohol, namentlich in warmem, lösen sie sich leicht, ebenso in Chloroform, Benzol und Benzin, aber nur wenig in Aether.

Frankfurt a/M., Chem. Fabrik von C. Zimmer, 24. Juni 1887.

---

450. S. Forsling: Ueber zwei β-Amidonaphtalinsulfosäuren.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung[1]) habe ich ein Verfahren angegeben, eine neue β-Amidonaphtalinsulfosäure aus β-Naphtylamin durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure darzustellen. Da ich aber jetzt diese Einwirkung näher studirt habe, bin ich zu dem Ergebnisse gekommen, dass die auf oben angegebene Weise dargestellte Säure nicht ganz rein war, sondern hauptsächlich durch zwei Isomere verunreinigt, von denen die eine sich mit der Brönner'schen β-Naphtylaminsulfosäure, die ich früher näher charakterisirt habe[2]), identisch erwiesen hat, und die andere unten beschrieben und mit 2 bezeichnet worden ist. Noch eine vierte Säure, vielleicht die δ-Sulfosäure[3]), die ich noch nicht untersucht habe, bildet sich bei dieser Einwirkung von Schwefelsäure in kleinen Quantitäten. Die beiden unten beschriebenen Säuren haben sich mit den Dahl'schen Sulfosäuren 1 und 3 (D. P. No. 29084 vom 2. März 1884) identisch erwiesen. Die von mir mit 1 bezeichnete Säure ist mit der Dahl'schen Säure 1 (α-Sulfosäure), und meine Säure 2 ist mit der Dahl'schen Säure 3 (γ-Sulfosäure) identisch.

Für die gütige Freigebigkeit, mit welcher die HH. Leonhardt & Co. in Oppenheim a. Main mir ein reichliches Material zur Verfügung gestellt, statte ich hiermit meinen herzlichsten Dank ab. Ich bin dadurch in die Lage gesetzt worden, mich von der Identität der Säuren der Fabrik und derjenigen, die ich nach meinem Verfahren erhalten habe, zu überzeugen.

Um diese Sulfosäuren darzustellen, habe ich in folgender Weise verfahren: 1 Theil β-Naphtylamin wurde mit 3—4 Theilen concentrirter

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1715.

[2]) Diese Berichte XX, 76.

[3]) Diese Berichte XX, 1426.

Schwefelsäure gemischt und gleichförmig angerührt, so dass die Mischung halbflüssig wurde. Diese wurde darauf so lange auf circa 140° C. erhitzt, bis die Umwandlung vollständig war. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in Wasser gegossen, woraus die Sulfosäuren krystallisirten. Nach Filtriren und Auswaschen wurden die Sulfosäuren mit Kreide in Calciumsalze übergeführt. Durch fractionirte Krystallisationen erhielt ich die Calciumsalze der Sulfosäuren 1 und 3 völlig rein. Bei diesem Verfahren bildeten sich hauptsächlich die Sulfosäuren 1 und 3 und nur unbedeutende Mengen anderer Säuren. Die Säuren 1 und 3 wurden am leichtesten durch Ueberführung in Calciumsalze getrennt, da diese Salze sowohl gut krystallisiren, als auch in ihren Eigenschaften sich wesentlich von einander unterscheiden. Das Calciumsalz der Sulfosäure 1 nimmt Farbstoffe auf, wodurch es roth gefärbt wird, während das Calciumsalz der Sulfosäure 2 ungefärbt bleibt. Dazu kommt, das jenes grosse, dicke Krystalle bildet, welche in der Luft ihr Krystallwasser nicht verlieren, sondern ihre Form unverändert behalten, während dieses in dünneren Tafeln krystallisirt, die in der Luft ihr Krystallwasser leicht verlieren und verwittern.

β-Amidonaphtalinsulfosäure 1,

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}.$$

Die Säure ist in Wasser äussert schwer löslich. So löst sich 1 Theil Säure in circa 1700 Theilen kalten Wassers. In Spiritus ist sie beinahe unlöslich. Beim Ansäuern der Lösungen ihrer Salze fällt sie in ganz kleinen verfilzten, weissen Nädelchen aus. Ihre Lösungen sowie die ihrer Salze fluoresciren blau.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	53.97	53.81 pCt.
H	4.76	4.04 »
N	6.39	6.28 »
S	14.53	14.35 »

Salze der β-Amidonaphtalinsulfosäure 1.

Die Salze dieser Säure sind überhaupt in Wasser leicht löslich und krystallisiren hieraus in wohl ausgebildeten Krystallen. Sie sind mit Ausnahme der Silber- und Kupfersalze, welche leicht reducirt werden, sehr beständig und können ohne Zersetzung auf 180° C. erhitzt werden.

Die Salze sind alle mit Ausnahme der Kupfer- und Silbersalze, welche aus dem Natriumsalze der Sulfosäure mit dem salpetersauren

Salze des entsprechenden Metalls hergestellt worden sind, aus der freien Sulfosäure mit den entsprechenden Carbonaten dargestellt.

Kaliumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$. Es krystallisirt in wohl ausgebildeten sechsseitigen Tafeln, welche im Exiccator kein Krystallwasser abgeben. Beim Erhitzen auf 100° C. geht das Krystallwasser weg.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	14.42	14.44 pCt.
H_2O	3.48	3.33 »

Natriumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3Na$. Es krystallisirt in grossen, dünnen, vierseitigen Blättchen, welche kein Krystallwasser enthalten.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Na	9.38	9.38 pCt.

Baryumsalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ba + 4H_2O$. Es krystallisirt in prachtvollen Krystallgarben von breitgedrückten, langen Säulen. Das Salz ist in warmem Wasser äusserst leicht löslich; in kaltem Wasser löst sich 1 Theil Salz in etwa 23 Theilen Wasser.

Das Krystallwasser geht beim Erhitzen auf 100°—110° C. weg.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Ba	21.05	20.98 pCt.
H_2O	10.94	11.02 »

Calciumsalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca + 6H_2O$. Das Salz krystallisirt in grossen, dicken, bis zu 1.5 ccm breiten Tafeln, welche bei der Krystallisation aus wässerigen Lösungen roth gefärbt sind. 1 Theil Salz $[(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca + 6H_2O]$ löst sich in etwa 11 Theilen kalten Wassers. Ueber Schwefelsäure giebt das Salz kein Krystallwasser ab.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	18.08	18.24 »
Ca	6.75	6.75 pCt.

Magnesiumsalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Mg + 3\frac{1}{2}H_2O$. Das Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich. Erst aus ganz concentrirter, wässeriger Lösung des Salzes konnten kleine, warzenförmig gruppirte, undeutliche Kryställchen erhalten werden.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Mg	4.34	4.52 pCt.
H_2O	11.82	11.86 »

Zinksalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Zn + 6H_2O$. Das Salz krystallisirt in wohl ausgebildeten, breitgedrückten Säulen.

	Gefunden	Berechnet
Zn	10.35	10,53 pCt.
H_2O	17.10	17.50 »

Das Bleisalz krystallisirt in kleinen, wohl ausgebildeten Nadeln. Das Salz ist wasserfrei.

Das Kupfersalz bildet ein tiefbraunes, krystallinisches Pulver. Das Silbersalz krystallisirt in feinen, weissen Nädelchen. Die beiden Salze sind sehr unbeständig und werden leicht reducirt.

Diazonaphtalinsulfosäure,

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} N = N \\ SO_3 - | \end{matrix} .$$

Die freie Amidonaphtalinsulfosäure wurde in Alkohol geschlämmt und in die Mischung ein Strom salpetriger Säure eingeleitet. Hierbei bildete sich bald aus dieser Sulfosäure ein kaum krystallinisches Pulver von grüngelber Farbe, das die obenerwähnte Diazoverbindung war.

Die Stickstoffbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	11.87	11.96 pCt.

Diese Diazoverbindung geht beim Kochen mit angesäuertem Wasser quantitativ in β-Naphtolmonosulfosäure (Bayersche Säure) über. Zur Darstellung der β-Naphtolsulfosäure wurde die durch Filtration und Auswaschen von der Mutterlauge befreite Diazosulfosäure mit kaltem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, welcher portionenweise in 5 Theilen kochenden Wassers eingetragen wurde, das vorher mit Schwefelsäure angesäuert war. Unter reichlicher Stickstoffentwickelung geht die Umwandlung rasch vor sich. Nach vollendeter Reaction wurde die saure Lösung der Naphtolsulfosäure mit Kreide neutralisirt; das Kalksalz wurde vom Gyps abfiltrirt und durch Umsetzen mit kohlensaurem Kali das Kaliumsalz dargestellt. Das so erhaltene basische Kaliumsalz wurde darauf wohl getrocknet und in einer Retorte mit Phosphorpentachlorid gemischt. Beim Erhitzen schmolz die Masse und Dichlornaphtalin destillirte über.

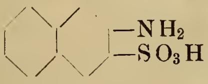
Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$.

Das so erhaltene ölige Destillat wurde in kaltes Wasser eingetragen. Nach dem Stehen während einiger Stunden bildete es eine steife Masse, welche nach einigen Krystallisationen aus Alkohol von Verunreinigungen befreit war. Der Schmelzpunkt dieses Dichlornaphtalins lag bei 61.5° C.

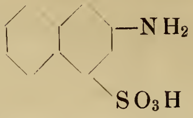
Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Cl	36.14	36.04 pCt.

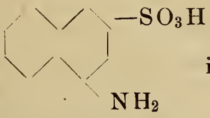
Nach Claus ist dieses Dichlornaphtalin ein β_1-β_2-Derivat[1]), aber nach der noch nicht publicirten Untersuchung von Cleve ist es wahrscheinlich, dass es ein bei 61.5°C. schmelzendes Dichlornaphtalin von der Constitution α_1-β_2 giebt. Die β-Amidonaphtalinsulfosäure 1 ist somit wahrscheinlich entweder



oder



entsprechend der ϑ-Amidonaphtalinsulfosäure, die nach einer Privatmittheilung von Cleve



ist.

β-Amidonaphtalinsulfosäure 2.

$$C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right. .$$

1 Theil dieser Säure löst sich in circa 1300 Theilen kalten Wassers. In Spiritus ist sie auch beinahe unlöslich. Setzt man zur wässerigen Lösung eines Salzes dieser Säure Salzsäure, so fällt sie in langen, weissen, feinen Nädelchen aus. Die Lösungen dieser Säure sind blau fluorescirend.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	53.81	53.81 pCt.
H	4.77	4.04 »
N	6.42	6.28 »
S	14.86	14.35 »

Salze der β-Amidonaphtalinsulfosäure 2.

Die Salze dieser Säure sind wie diejenigen der Sulfosäure 1 in Wasser leicht löslich und krystallisiren überhaupt in wohl ausgebildeten Krystallen. Wie die Salze der Sulfosäure 1, mit welchen sie in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit zeigen, sind diese Salze sehr beständig und können ohne Zersetzung auf 180° C. erhitzt werden. Die Salze dieser Säure sind nach der Methode für die Darstellung der Salze der Sulfosäure 1 hergestellt worden.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3154.

Kaliumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3K + H_2O$. Es krystallisirt in kleinen Rhomboëdern, welche in Wasser äusserst leicht löslich sind. Beim Erhitzen auf 100° C. verlor das Salz ½ Molekül Krystallwasser; beim höheren Erhitzen geht alles Krystallwasser weg.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	14.14	13.98 pCt.
H_2O	6.50	6.45 »

Natriumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3Na + 5H_2O$. Das Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich. Erst aus ganz concentrirter wässeriger Lösung krystallisirt es in grossen, dicken und breiten Tafeln mit gut spiegelnden Flächen. Beim Erhitzen auf 100° C. geht das Krystallwasser vollständig weg.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Na	6,76	6.86 pCt.
H_2O	26.44	26.86 »

Baryumsalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$. Das Baryumsalz ist wie die Kalium- und Natrium-Salze in Wasser äusserst leicht löslich und konnte erst aus sehr concentrirter Lösung in kleinen, warzenförmig gruppirten, undeutlichen Kryställchen erhalten werden.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Ba	21.77	21.82 pCt.
H_2O	7.08	7.18 »

Calciumsalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca + 11H_2O$. Es krystallisirt aus wässeriger Lösung von Zimmertemperatur in breitgedrückten, bis zu 1.5 cm langen, gelblichen Nadeln, die 11 Moleküle Krystallwasser enthalten. Nach dem Verlust seines Krystallwassers ist das Salz rein weiss. Die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser ist beinahe gleich der des Calciumsalzes der Sulfosäure 1, oder 1 Theil Salz [$(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca + 11H_2O$] in circa 11 Theilen kalten Wassers. Bei verschiedenen Temperaturen scheint dieses Salz mit verschiedenem Wassergehalt zu krystallisiren. So habe ich aus wässerigen Lösungen von circa 10° C. Krystalle erhalten, welche nach dem Befreien von der Mutterlauge augenblicklich verwitterten.

	Gefunden	Berechnet
Ca	5.79	5.86 pCt.
H_2O	29.44	29.03 »

Magnesiumsalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Mg + 8H_2O$. Das Salz krystallisirt in kleinen, wohl ausgebildeten Krystallen.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Mg	3.77	3.92 pCt.
H_2O	24.03	23.53 »

Das Bleisalz bildet kleine, gut krystallisirende Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten. Das Salz ist ziemlich schwer löslich.

Die Kupfer- und Silbersalze sind wie diejenigen der Sulfosäure 1 sehr unbeständig. Das Kupfersalz ist ein gelbbraunes Pulver. Das Silbersalz krystallisirt in feinen, weissen Nädelchen.

Die freie β-Amidonaphtalinsulfosäure 2 wurde in ähnlicher Weise wie die Sulfosäure 1 mit salpetriger Säure behandelt. Die Amidonaphtalinsulfosäure ging dabei in ein grünes, mikrokrystallinisches Pulver über, das nach mehrstündigem Stehen mit der Mutterlauge einen dicken Brei bildete. Die durch Filtration und Auswaschung von der Mutterlauge befreite Diazosulfosäure wurde in kochende concentrirte Salzsäure portionenweise eingetragen. Als die Reaction nach reichlicher Stickstoffentwickelung vollendet war, wurde die saure Lösung der Chlornaphtalinsulfosäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt. Hierbei fiel das Kaliumsalz der Chlornaphtalinsulfosäure aus. Nach Filtration wurde durch Kochen mit Wasser dies in sowohl kaltem als heissem Wasser schwer lösliche Kaliumsalz von Chlorkalium getrennt.

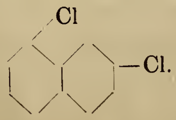
Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$.

Das so erhaltene Kaliumsalz der Chlornaphtalinsulfosäure wurde wohl getrocknet und mit Phosphorpentachlorid in einer Retorte behandelt, wobei ein Dichlornaphtalin überdestillirte. Dieses Dichlornaphtalin, das in kaltem Wasser in fester Form nicht zu erhalten war, wurde mit Wasserdampf destillirt, nach welchem Verfahren ich es ziemlich rein erhielt. Nach einigen Krystallisationen aus Alkohol schmolz es bei 48° C.

Analyse:

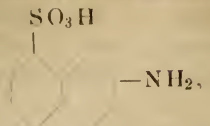
	Gefunden	Berechnet
Cl	36.00	36.04 pCt.

Dieses Dichlornaphtalin ist γ-Dichlornaphtalin, welches nach P. T. Cleve[1]) wahrscheinlich heteronucleal ist,

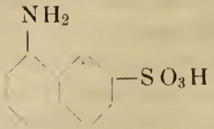


[1]) Diese Berichte XX, 75.

Die β-Amidonaphtalinsulfosäure 2 ist somit wahrscheinlich



während die von Cleve studirte β-Amidonaphtalinsulfosäure, die auch bei 48°C. schmelzendes Dichlornaphtalin giebt,



ist.

Die Untersuchung über die β-Naphtylaminsulfosäure und einige Derivate derselben wird fortgesetzt.

Upsala. Universitätslaboratorium, im Juni 1887.

451. Richard Fink: Ueber die Affinität der Vitriolmetalle zur Schwefelsäure.

(Aus dem Laboratorium der Universität Tübingen, mitgetheilt von Lothar Meyer.)

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Bestimmung der relativen Affinität der in Wasser unlöslichen basischen Hydrate zweiwerthiger Metalle, besonders der in den verschiedenen sogenannten »Vitriolen« enthaltenen, hat Hr. R. Fink im hiesigen Laboratorium eine Untersuchung ausgeführt, deren hauptsächlichste Ergebnisse ich hier kurz mittheilen will.

Um für alle Versuche möglichst gleichförmige Bedingungen einzuhalten, wurden von den reinen, neutralen Sulfaten fünftelnormale Lösungen hergestellt, welche je $^1/_{10}$ Atomgewicht in Grammen des betreffenden zweiwerthigen Metalles enthielten; vom Kupfervitriol z. B. also 24.880 g ($CuSO_4, 5H_2O = 248.80$) im Liter und entsprechend für alle übrigen untersuchten Salze.

Von einer dieser Lösungen wurde nun eine abgemessene Menge (50 ccm) mit dem erforderlichen Volumen (10 ccm) einer reinen Normalnatronlauge ausgefällt und der durch sorgfältiges Waschen vollständig von Schwefelsäure befreite Niederschlag noch feucht mit 50 ccm Wasser in ein etwa 250—300 ccm fassendes Kölbchen ge-

spült, mit der äquivalenten Menge (50 ccm) der Sulfatlösung eines anderen Metalles versetzt und mit dieser in wenig mehr als 100 ccm[1]) ein halbes Moleculargewicht oder ein Aequivalent in Grammen enthaltenden Lösung unter häufigem Umschütteln drei Stunden im Wasserbade digerirt. Hierauf wurde filtrirt und sowohl Niederschlag wie Lösung analysirt, um zu entscheiden, ob und wie weit eine Umsetzung stattgefunden hatte.

Dieses einfache, wenn auch ziemlich zeitraubende Verfahren bedurfte einer Abänderung für diejenigen Metalle, welche basische Salze bilden. Da durch deren Entstehung die Umsetzung weniger einfach werden musste, so war zunächst eine Voruntersuchung erforderlich zur Gewinnung einer genaueren Kenntniss dieser basischen Salze und ihrer Bildungsweise. Es wurde daher jedes einzelne der, wie oben angegeben, dargestellten Hydrate zunächst mit der äquivalenten Menge seines eigenen Sulfates genau in der beschriebenen Weise behandelt, und Niederschlag wie Lösung analysirt. Die Zusammensetzung der so erhaltenen Niederschläge erwies sich sehr nahe constant und unabhängig von der Menge der Salzlösung, mit welcher sie erhitzt wurden, vorausgesetzt, dass deren Salzgehalt derselbe war. So hatte z. B. der Niederschlag aus 50 ccm Zinklösung, nachdem er mit weiteren 50 ccm Sulfatlösung und 50 ccm Wasser digerirt worden, die Zusammensetzung I, ein ebensolcher nach der Digestion mit 100 ccm Sulfat und 100 ccm Wasser die Zusammensetzung II.

	Angewandt	I.	II.
Zn	0.3244	0.3772	0.3710 g
H_2SO_4	0.000	0.1097	0.1110 »

Statt eines Aequivalentes Zink enthielt der Niederschlag 1.16 Aequiv. und 0.22 Aequiv. Schwefelsäure. Es hatte also die Lösung nicht nur reines Sulfat, sondern ausser diesem ein wenig Schwefelsäure (0.06 Aequiv.) an den Niederschlag abgegeben.

Aehnlich wie Zink verhielt sich Kupfer, indem sein Hydrat 0.275 Aequiv. Kupfer und 0.301 Aequiv. Schwefelsäure aufnahm.

Dagegen nahm Kobalthydrat nur 0.12 Aequiv. und Nickelhydrat nur 0.05 Aeq. Sulfat auf, während das Hydrat des Magnesiums unverändert blieb. Wie das des Magnesiums verhielten sich auch die Hydrate des Mangans und des Eisens, welch' letzteres zur Vermeidung von Oxydation im Wasserstoffstrome untersucht wurde. Die Hydrate von Kadmium und Aluminium konnten nicht benutzt werden, weil sich ergab, dass sie in der Lösung ihrer Sulfate sich auflösen.

Dem Ergebniss dieser Voruntersuchung entsprechend wurden nun diejenigen Hydrate, welche unlösliche basische Sulfate bilden, vor

[1]) Das Volumen des feuchten Niederschlages vermehrt das Gesammtvolumen nur sehr wenig.

ihrer Anwendung mit der Lösung ihres Sulfates genau in der angegebenen Weise drei Stunden bei 100° digerirt und, nach Trennung von der Lösung durch Filtriren und Waschen mit etwas Wasser, in der angegebenen Weise mit der äquivalenten Menge eines anderen Sulfates ebenso digerirt. Nur das Nickelhydrat wurde als solches verwandt, weil der Betrag an Salz, welchen es aufnimmt, gering ist.

Die Ergebnisse der so angestellten Versuche sind in nachstehender Tafel enthalten:

No.	Basis	Salz	Gefällt
1.	Zink (b)	Kupfer	alles Kupfer
2.	Kupfer (b)	Eisen	60.8 pCt. des Eisens
3.	Magnesium	Eisen	71.2 » » »
4.	Kobalt (b)	Mangan	14.7 » » Mangans
5.	Nickel	Mangan	12.3 » » »
6.	Kupfer (b)	Magnesium	kein Magnesium
7.	Magnesium	Nickel	60.5 pCt. Nickel
8.	Eisen	Mangan	kein Mangan
9.	Zink (b)	Nickel	wenig Nickel
10.	Magnesium	Mangan	71.2 pCt. Mangan

Die mit »Basis« überschriebene Spalte giebt das Metall an, welches als Hydrat oder basisches Salz, letzteres durch (b) bezeichnet, und die folgende unter »Salz« das, welches als Sulfat angewandt wurde. Die letzte Spalte enthält das Ergebniss des Versuches.

Als stärkste der Basen erscheint, wie zu erwarten war, das Magnesium, an welches sich, als bedeutend schwächer, das Mangan anreiht. Auf dieses folgen, als einander nahe gleich, Kobalt und Nickel; dann, als erheblich schwächer, das Zink und, noch weit schwächer, das Kupfer. Sehr merkwürdig ist, dass basisch schwefelsaures Kupfer das Eisen aus Eisenvitriollösung zum grössten Theile ausfällte, obschon die Operation, zur Vermeidung von Oxydation, im Wasserstoffstrome ausgeführt wurde. Das Hydrat des Eisenoxyduls erscheint darnach als die schwächste von allen untersuchten Basen. Bei der ausserordentlich leichten Oxydirbarkeit desselben bedarf diese Frage jedoch wohl noch einer näheren Prüfung, obschon eine erhebliche Oxydation nicht bemerkbar war. Streng genommen hätte wohl jeder der ausgeführten Versuche umgekehrt werden müssen. Bei dem grossen Zeitaufwand, den die Analysen erfordern, ist jedoch hiervon zunächst abgesehen worden.

452. Carl Taege: Ueber Nitrosalicylaldehyde und Nitrocumarine.

(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in dem letzten Hefte dieser Berichte erschienene Arbeit von W. v. Miller über Nitrosalicylaldehyde veranlasst mich die Resultate einer von mir im Laboratorium des Pharm. chem. Instituts zu Marburg ausgeführten Untersuchung im Nachstehenden kurz mitzutheilen. Die bezügliche Arbeit habe ich im Anfang dieses Semesters der Philosoph. Facultät zu Marburg als Inauguraldissertation eingereicht.

Ich nitrirte den Salicylaldehyd entweder durch vorsichtiges Eintragen in rauchende Salpetersäure unter Eiskühlung oder durch Kochen mit verdünnter Säure. In beiden Fällen entstand nebenbei noch Nitrosalicylsäure; durch Behandeln des Reactionsproductes mit Wasserdämpfen oder mit Natriumbisulfit konnte dieselbe entfernt werden. Es lagen zwei Nitrosalicylaldehyde vor, welche getrennt wurden durch die verschiedene Krystallisationsfähigkeit ihrer Baryumsalze oder ihr eigenartiges Verhalten gegen Natriumbisulfit. Der höher schmelzende (125°) Aldehyd bildete mit Baryumhydroxyd 6 oder 3 Moleküle Wasser enthaltende gelbe Flitter, welche sich aus der zweiten Krystallisation ergaben, während zuerst orangefarbige Krystalle mit 2 Molekülen Wasser ausgeschieden wurden als Baryumsalz eines bei 107° schmelzenden Aldehyds. Die Natriumsulfitverbindung des Aldehydes vom Schmelzpunkt 125° war fest; diejenige mit dem vom Schmelzpunkt 107° krystallisirte nicht. Zur Feststellung ihrer Constitution wurden die beiden Aldehyde, der höher schmelzende in neutraler, der andere in alkalischer wässeriger Lösung, mit Kaliumpermanganat oxydirt. Der erstere ergab eine Nitrosalicylsäure vom Schmelzpunkt 227—228° ($COOH : OH : NO_2 = 1 : 2 : 5$), der letztere eine solche vom Schmelzpunkt 126° ($COOH : OH : NO_2 = 1 : 2 : 3$).

Ausser den Baryumsalzen wurden noch dargestellt die Silber-, Calcium-, Kupfer- und Bleiverbindungen, welche aber nicht einheitlicher Natur waren. Charakteristisch ist das Verhalten beider Aldehyde gegen das Fischer'sche Phenylhydrazinreagenz. In Essigsäure gelöst ergiebt der hochschmelzende Aldehyd einen braunen Körper, der nach verschiedenmaligem Reinigen durch Aetheralkohol bei 186° schmilzt, während die entsprechende Verbindung mit dem anderen Aldehyd den Schmelzpunkt 165° aufweist.

Die Amidirungsversuche misslangen sämmtlich.

Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in stark salzsaurer Lösung bildet sich ein amorpher, schwefelhaltiger, gelber Körper. —

Alle Versuche, die Synthese der beiden Aldehyde aus den entsprechenden Nitrophenolen zu erzielen waren in verschiedenartigster Weise angestellt worden, aber von Erfolg nicht gekrönt. —

Um zu den Nitrocumarinen überzugehen, durchforschte ich das darüber schon vorliegende Material und constatirte zwischen den älteren Angaben und meinen Ergebnissen einige Unterschiede. Das durch directe Nitrirung mit rauchender Salpetersäure erhaltene Nitrocumarin hatte den Schmelzpunkt 183°. Durch Reduction mit Eisensulfat und Ammoniak entstand ein bei 161° schmelzendes Amidocumarin, welches ein schönes wasserlösliches Platinsalz lieferte.

In alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt entstand die bei 228° schmelzende Nitrosalicylsäure, und hieraus ergiebt sich die Constitution des Körpers.

Die Ueberführung des Nitrocumarins in Nitrocumarsäure gelang weder mit Hülfe von Natriumalkoholat noch durch Natronlauge; es entstanden dabei braune, nicht krystallisirbare Flocken. Bei längerem Einwirken von dampfförmigem Brom erhielt ich ein Dibromnitrocumarin vom Schmelzpunkt 271°.

Was die Synthese des Nitrocumarins aus Nitrosalicylaldehyd angeht, erwähne ich Folgendes:

Der Aldehyd (Schmelzpunkt 125°) giebt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in einer Druckflasche erhitzt einen acetylirten Nitrosalicylaldehyd vom Schmelzpunkt 112°, der sich langsam unzersetzt sublimiren lässt; beim Kochen mit Wasser (Bombenrohr) spaltet sich daraus der unveränderte Aldehyd wieder ab. —

Kocht man den Aldehyd dagegen über freiem Feuer, so entsteht Nitrocumarin vom Schmelzpunkt 183°, welches ebenso, wie das durch directe Nitrirung erhaltene, beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat in Nitrosalicylsäure (Schmelzpunkt 228°) übergeht. —

Der Aldehyd vom Schmelzpunkt 107° giebt in analoger Weise behandelt einen acetylirten Nitrosalicylaldehyd, der bei 110° schmilzt, und beim Kochen mit Wasser auch unveränderten Aldehyd abspaltet. Höher erhitzt liefert er einen Körper, der als ein Nitrocumarin angesehen werden muss, den ich aber leider aus Mangel an Material nur soweit untersuchen konnte, als ich ihn der Oxydation unterwarf und hierbei eine Nitrosalicylsäure erhielt, welche nach der Sublimation bei 145° schmolz. —

Bezüglich der Details verweise ich auf meine Inauguraldissertation, beziehungsweise auf eine spätere ausführlichere Publication.

Charlottenburg, den 1. Juli 1887.

453. M. Guthzeit und W. Epstein: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Dimethylpyrondicarbonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 11. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Paal[1]) und Knorr[2]) wurde vor einiger Zeit nachgewiesen, dass die Diketone von der Formel

. CO . CH . CH . CO .

und die durch Wasseraustritt daraus entstehenden Furfuranderivate

. C:C.C:C .
O

sich ebenso leicht durch Phosphorpentasulfid in Thiophenverbindungen wie durch Ammoniak in Pyrrolkörper überführen lassen.

Es war nun von Interesse das Verhalten der Triketone

. CO . CH . CO . CH . CO .

respective der ihnen entsprechenden Pyronkörper

. C : C . CO . C : C .
O ,

die mit Ammoniak so leicht Pyridinderivate liefern, gegen Phosphorpentasulfid zu untersuchen. Möglicherweise konnte man hier zu Körpern mit einem aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Schwefelatom gebildeten Ring

. C : C . CO . C : C .
S

gelangen, die bisher nur durch das β-Methylpenthiophen[3]) vertreten sind.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Conrad studirten wir daher die Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf den vor Kurzem beschriebenen Dimethylpyrondicarbonsäureester[4]).

Erhitzt man ein inniges Gemenge von 6 g Dimethylpyrondicarbonsäureester mit 2.5 g Phosphorpentasulfid im Wasserbade ungefähr eine halbe Stunde, so erhält man eine dunkelbraune Schmelze, die nach dem Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrt. Aus derselben lässt

---

1) Diese Berichte XVII, 2756; XVIII 368, 2251; XIX 553.
2) Diese Berichte XVII, 2869.
3) Diese Berichte XIX, 3268.
4) Diese Berichte XX, 151.

sich durch siedendes Benzol ein schwefelhaltiges Product extrahiren, das nach dem Verdunsten des Benzols und Auswaschen mit Wasser und wenig Weingeist ein gelbes Pulver darstellt. Dasselbe löst sich in Aether mit himbeerrother Farbe auf und krystallisirt daraus in orangefarbenen Nadeln. Die Analyse ergab, dass ein Sauerstoffatom des Esters durch ein Schwefelatom substituirt war.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_5S$	Gefunden
H	5.63	6.03 pCt.
C	54.93	55.06 »
S	11.27	11.12 »

Der so erhaltene Thiodimethylpyrondicarbonsäureester schmilzt bei 109—110°. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, siedendem Alkohol und Benzol. Die für Thiophenverbindungen charakteristischen Färbungen mit Isatin und Phenanthrenchinon zeigt er nicht. Sein Verhalten bei der Verseifung mit Barytwasser entspricht vollkommen dem des Dimethylpyrondicarbonsäureesters, das heisst es entsteht dabei neben Aceton kohlensaures und essigsaures Baryum; ferner konnte noch nachgewiesen werden Schwefelbaryum und eine geringe Menge eines schwer löslichen, schwefelhaltigen, rothgefärbten Baryumsalzes.

Ueber die Constitution des Thiodimethylpyrondicarbonsäureesters gab sein Verhalten gegen Anilin Aufschluss. Wird 1 g des Esters in 10 g Eisessig gelöst und mit 0.5 g Anilin versetzt, so scheidet sich nach kurzem Erhitzen des Gemenges auf Zusatz von Wasser ein gelber Niederschlag aus — der Thiodimethylphenylpyridindicarbonsäureester. Derselbe wird, nachdem er mehrmals mit Wasser und Aether ausgewaschen ist, durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist in schwefelgelben, feinen, nadelförmigen Krystallen erhalten, welche bei 245° schmelzen.

	Ber. für $C_{19}H_{21}O_4SN$	Gefunden
C	63.51	63.37 pCt.
N	3.90	4.45 »
S	8.91	8.81 »

Den nämlichen Thiodimethylphenylpyridin- oder Thiophenyllutidindicarbonsäureester konnten wir auch nach einem andern Verfahren darstellen. Phenyllutidondicarbonsäureester giebt mit überschüssigem fein gepulvertem Phosphorpentasulfid kurze Zeit im Oelbade auf 140—150° erhitzt eine rothbraune Schmelze, welche sich in siedendem Benzol theilweise löst. Der nach Verdunsten des Benzols bleibende Rückstand wird durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist in gelben Krystallnadeln erhalten, die ihrem Aussehen und Schmelzpunkt (246°) nach mit dem Product aus Anilin und Thiodimethylpyrondicarbonsäureester identisch sind.

Eine Schwefelbestimmung ergab 8.90 pCt. Schwefel (berechnet für $C_{19}H_{21}O_4SN$ 8.91 pCt.).

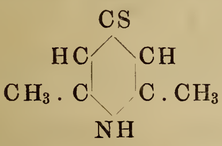
Dadurch ist aber der Beweis geliefert, dass der Dimethylpyrondicarbonsäureester durch Phosphorpentasulfid nicht in ein Penthiophenderivat übergeführt wird. Der gewonnene Thioester enthält vielmehr das Schwefelatom entweder in einer Carboxylgruppe oder an Stelle des Sauerstoffes vom Carbonyl des Pyronringes. Um noch hierüber möglichst Gewissheit zu erlangen, wurde versucht, ob auch im Lutidon auf analogem Wege der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden könne.

Ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Lutidon und Phosphorpentasulfid wurde bis zur eintretenden Reaction (ca. 160°) rasch auf dem Oelbade erhitzt und die erhaltene rothbraune Schmelze gepulvert und mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure extrahirt. Aus der eingeengten und mit kohlensaurem Natron alkalisch gemachten Lösung schied sich dann das Thiolutidin in schwach gelblichen Nadeln aus.

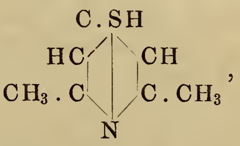
	Ber. für C_7H_9NS	Gefunden
S	23.02	23.00 pCt.

Das Thiolutidin löst sich leicht in heissem Wasser, in kaltem Wasser aber ist es wesentlich schwerer löslich als Lutidon und kann daher von etwa noch beigemengten Spuren des letzteren durch Umkrystallisiren befreit werden. In Alkohol ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Im Capillarrohr erhitzt erweicht es von 205° ab und verflüssigt sicht allmählich zwischen 210 und 215°.

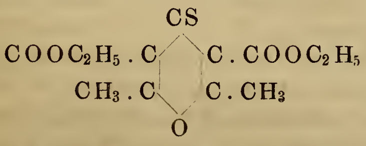
Bei dem Thiolutidin kann über die Stellung des Schwefels kein Zweifel sein. Dasselbe hat die Formel:



oder



und es muss daher wohl auch in den entsprechend erhaltenen Thioestern der Schwefel die Stelle des Carbonylsauerstoffes vertretend angenommen werden, d. h. die Constitution des Thiodimethylpyrondicarbonsäureesters entspricht dem Schema:



454. R. Nietzki: Ueber einige Hexaderivate des Benzols.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. E. Hagenbach ein Tetramidobenzol beschrieben[1]), für welches nach allen vorliegenden Thatsachen die symmetrische Constitution

angenommen werden musste.

Ich hatte gehofft, durch weitere Einführung von Amidogruppen in diese Base, schliesslich zum Hexamidobenzol zu gelangen. Die diesbezüglichen Versuche haben bis jetzt zwar nicht zum gewünschten Ziele, aber immerhin zu einigen neuen Thatsachen geführt, welche die früher angenommene Constitution des Tetramidobenzols völlig bestätigen.

Da die Darstellung des letzteren Körpers noch immer mit Schwierigkeiten verknüpft war, habe ich die früher beschriebene Methode etwas zu verbessern gesucht.

Das Nitriren des Diacetylmetaphenylendiamins mit absolutem Salpetersäurehydrat giebt unter den früher angegebenen Bedingungen ein sehr unreines Dinitroderivat und eine Ausbeute, welche zu der Theorie in keinem rechten Verhältniss steht. Die Beobachtung, dass hier hauptsächlich die auftretende Untersalpetersäure störend wirkt, veranlasste mich die Nitrirung unter Zusatz von salpetersaurem Harnstoff vorzunehmen.

Das Diacetylphenylendiamin wurde mit ca. $^1/_5$ seines Gewichts Harnstoffnitrat gemischt, und in kleinen Quantitäten in die sechsfache Menge absoluter Salpetersäure eingetragen.

Die Temperatur wurde durch eine Kältemischung 1—2 Grade unter dem Nullpunkt gehalten.

Es ist auffallend, dass das reine Salpetersäurehydrat selbst unter 0^0 den Körper völlig in das Dinitroderivat überführt, während käufliche rauchende Salpetersäure von 1.52 Spec. Gewicht selbst bei $+ 20^0$ nur zur Bildung des Mononitrokörpers führt.

Nach völliger Lösung wird das Gemisch auf Eis gegossen und das ausfallende Produkt zunächst mit Wasser und schliesslich mit kaltem Alkohol gewaschen.

Die Abspaltung der Acetylgruppe sowie die Reduction wurde in der früher angegebenen Weise bewerkstelligt.

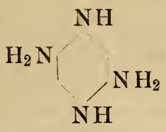
Die Ausbeute an salzsaurem Tetramidobenzol beträgt etwa 50pCt. der angewandten Diacetylbase, sodass Ersteres kaum mehr zu den kostbaren Materialien zu zählen ist.

[1]) Diese Berichte XX, 328.

Zur Einführung von weiteren Amidogruppen bot hier die gewöhnliche Methode des Acetylirens und Nitrirens kaum Aussicht auf Erfolg.

Die Acetylirung musste immer zu der früher beschriebenen Diäthenylbase führen, aus welcher sich die Aethenylgruppen voraussichtlich nicht wieder fortschaffen liessen.

Ich stellte deshalb Versuche mit dem früher beschriebenen Diimidodiamidobenzol, dem Oxydationsproduct des Tetramidobenzols an, welches sich gegen weitere oxydirende Einflüsse ziemlich beständig zeigte. Dieser Körper, welchem höchst wahrscheinlich die den Chinonen analoge Constitution:



zukommt, bildet ein in kleinen grünen Nadeln krystallisirendes Nitrat: $C_6H_2(NH)_2(NH_2HNO_3)_2$. Es wurde diese Substanz zuerst durch Einwirkung mässig verdünnter Salpetersäure auf Tetramidobenzol erhalten, für die Beschaffung grösserer Quantitäten erwies sich jedoch das folgende Verfahren als zweckmässig:

1 Theil salzsaures Tetramidobenzol wurden in etwa 15 Theilen Wasser gelöst, der Lösung 2 Theile gewöhnlicher Salpetersäure hinzugefügt, und dann die Flüssigkeit mit überschüssigem Eisenchlorid versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen und auf Thontellern getrocknet.

Der Körper bildet im trockenen Zustande ein lockeres Pulver von der Farbe des Chromoxyds. Trägt man diese Substanz in die 15 bis 20fache Menge concentrirter Schwefelsäure ein, so geht sie anfangs mit rothvioletter Farbe in Lösung, letztere schlägt jedoch schnell in ein bräunliches Gelb um.

Das Eintragen muss ganz allmählich geschehen, und die Temperatur ist dabei auf etwa $+ 10^0$ zu halten.

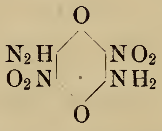
Trägt man Eisstücke in die Lösung ein, so scheiden sich nach kurzer Zeit sternförmig gruppirte, dunkelgelbe Nadeln eines neuen Körpers aus. Die neue Substanz ist in allen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich und konnte nur durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und allmähliches Ausscheiden mit Wasser gereinigt werden.

Die Analyse zeigte in der That, dass unter dem wasserentziehenden Einfluss der Schwefelsäure die beiden Salpetersäuremoleküle in Form von Nitrogruppen in das Molekül der Substanz eingetreten waren. Gleichzeitig hatten sich aber zwei Ammoniakreste abgespalten und waren durch sauerstoffhaltige Gruppen ersetzt worden.

Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_4N_4O_6$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	31.58	31.41	—	pCt.
H	1.75	2.18	—	»
N	24.12	—	24.28	»

Es war an sich zweifelhaft, ob hier die Amidogruppen durch Hydroxyle, oder die Imidgruppen durch Chinonsauerstoff ersetzt waren. Da die Imidgruppen im Allgemeinen jedoch beweglicher sind als die Amidogruppen, glaube ich annehmen zu dürfen, dass dem Körper die Constitutionsformel:



zukommt, dass er mithin ein Dinitrodiamidochinon ist. Die vorliegende Substanz besitzt keinen bestimmbaren Schmelzpunkt. Concentrirten Säuren gegenüber verhält sie sich als sehr schwache Base, deren Salze jedoch durch Wasser leicht zersetzt werden.

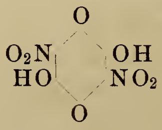
Bei langem Stehenlassen der schwefelsauren Lösung an feuchter Luft, scheidet sich ein sehr zersetzliches Sulfat in braunen Krystallen aus, welche durch Wasserzusatz sofort zu einem gelben Pulver zerfallen.

In kalter verdünnter Kalilauge löst sich der Körper mit grosser Leichtigkeit. Beim Erwärmen tritt ein starker Ammoniakgeruch auf und es scheiden sich goldgelbe schwer lösliche Nädelchen aus.

Die Untersuchung zeigte, dass der gebildete Körper nichts andres ist, als das Kaliumsalz der Nitranilsäure $C_6(NO_2)_2(OK)_2O_2$.

Mit saurer Zinnchlorürlösung schied es sofort die sehr charakteristischen violetten Nadeln des Nitroamidotetroxybenzols aus, und auch die übrigen Eigenschaften stimmten mit denen des aus Hydrochinon dargestellten nitranilsauren Kaliums völlig überein.

Vergleicht man die Formel der Nitranilsäure:

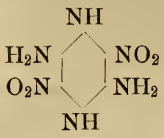


mit der des Diamidodinitrochinons, so sieht man, dass beide Körper in nahen Beziehungen zu einander stehen.

Das Diamidodinitrochinon kann als Amid der Nitranilsäure aufgefasst werden, es steht zu dieser in demselben Verhältniss, wie das Chloranilamid zur Chloranilsäure.

Da für die Nitranilsäure schon früher die Parastellung der Nitrogruppen nachgewiesen ist[1]), bildet diese neue Entstehung derselben einen sicheren Beweis für die symmetrische Constitution des Tetramidobenzols.

Es ist wohl zweifellos, dass aus dem Diimidodiamidobenzol in erster Phase ein Nitroderivat



gebildet wird.

Durch Einwirkung der vorhandenen Schwefelsäure tauscht dasselbe jedoch, unter gleichzeitigem Ammoniakaustritt, seine Imidgruppen gegen Chinonsauerstoffatome aus.

Ammoniak lässt sich nach dem Ausscheiden des Nitrokörpers in den Mutterlaugen reichlich nachweisen.

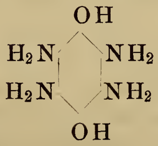
Trägt man das Diamidodinitrochinon in stark saure Zinnchlorürlösung ein, so geht es beim Erwärmen klar in Lösung. Wurde die Flüssigkeit mit Salzsäuregas nahezu gesättigt, so schieden sich zinnfreie farblose Blättchen des salzsauren Salzes einer neueren Base aus.

Die Analyse des über Kalk getrockneten Körpers führte zu der Formel $C_6H_{14}N_4Cl_4$.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	VI.
C	22.78	22.99	23.01	—	—
H	4.43	5.03	4.79	—	—
N	17.71	—	—	17.88	—
Cl	44.93	—	—	—	44.53.

Es war also durch Reduction der Nitrogruppen und der Chinongruppe das Tetrachlorhydrat eines Tetramidodioxybenzols entstanden.

Letztere Base kann ihrer Entstehung zufolge nur das Tetramidohydrochinon:



sein.

Das Tetramidohydrochinon zeigt in seinem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit dem früher von Th. Benckiser und mir beschriebenen

[1]) A. Hantzsch, Diese Berichte XIX, 2393. R. Nietzki, ebenda XIX, 2727.

Diamidotetroxybenzol. Wie dieses lässt es sich durch Oxydationsmittel in verschiedene wasserstoffärmere Körper überführen, welche bis jetzt nicht näher untersucht wurden. Analog dem Tetramidobenzol bildet das Tetramidohydrochinon ein schwerlösliches Sulfat. Setzt man durch Alkalien die Base in Freiheit, so färbt sich dieselbe an der Luft schnell violett. Kocht man die alkalische Lösung mit Mangandioxyd, so wird, wie beim Diamidotetroxybenzol, Krokonsäure gebildet, welche durch ihr charakteristisches gelbes Baryumsalz leicht nachzuweisen ist.

Die oben erwähnte ziemlich glatte Bildung der Nitranilsäure eröffnet einen neuen Weg zur Darstellung sämmtlicher im Kohlenoxydkalium enthaltenen Benzolhexaderivate, bei welchem hier nicht das Hydrochinon, sondern das Metaphenylendiamin zum Ausgangsmaterial dient.

Hrn. Eduard Müller, welcher mich bei der vorstehenden Arbeit durch Ausführung der Analysen, sowie durch Darstellung des Ausgangsmaterials unterstützt hat, spreche ich hier meinen verbindlichsten Dank aus.

Basel. Universitätslaboratorium.

---

455. Eug. Lellmann und O. Bonhöffer: Zur Kenntniss des Diphenylharnstoffchlorids.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten haben wir in einer vorläufigen Notiz in diesen Berichten[1]) die Wirkungsweise des Diphenylharnstoffchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid besprochen und zugleich bemerkt, dass wir auch die Einwirkung dieses Chlorids auf nitrirte Amine und Phenolate, sowie die Amidirung der resultirenden Producte (Harnstoffe resp. Urethane) in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen hätten. Jetzt nach der Beendigung unserer Versuche geben wir kurz das experimentelle Material, welches sich an anderer Stelle ausführlicher besprochen findet[2]).

---

[1]) Ueber eine Methode, die Carboxylgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe einzuführen. XIX, 3231.

[2]) »Zur Kenntniss des Diphenylharnstoffchlorids«. Inauguraldissertation von Otto Bonhöffer, Tübingen 1887.

I. Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Trägt man in eine erwärmte Lösung von Diphenylharnstoffchlorid in überschüssigem trockenen Benzol allmählich Chloraluminium ein, so erhält man unter starker Salzsäureentwickelung und Braunfärbung einen Brei, der beim Erkalten fast ganz fest wird. Man versetzt nun mit verdünnter Salzsäure, vertreibt das überschüssige Benzol durch Erwärmen und gewinnt nach dem Erkalten eine krystallinische Masse, die abgepresst und in heissem Alkohol gelöst wird. Aus dieser Lösung erhält man gut ausgebildete kleine Krystalle, welche durch den Schmelzpunkt 175°, sowie ihre übrigen Eigenschaften sich unzweifelhaft als Benzoyldiphenylamin charakterisiren. Es hat mithin folgende Umsetzung stattgefunden:

$$(C_6H_5)_2NCOCl + C_6H_6 = C_6H_5 . CO . N(C_6H_5)_2 + HCl .$$

Erhitzt man das Product mit concentrirter Salzsäure auf 150°, so erhält man Diphenylamin und Benzoësäure, die durch Alkalien leicht zu trennen sind.

Die Einwirkung zwischen Toluol und dem Harnstoffchlorid verläuft analog und führt zu dem

Diphenylparatoluylamid, $CH_3 . C_6H_4 . CO . N(C_6H_5)_2$,

welches aus Alkohol in weingelben Prismen vom Schmelzpunkt 153 bis 155° anschiesst. Die Verbindung löst sich in geringen Mengen in heissem Aether, leicht dagegen in Chloroform, Benzol und Eisessig, fast gar nicht in Petroleumäther.

0.2105 g Substanz ergaben 0.6457 g Kohlendioxyd und 0.1150 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	83.62	83.65 pCt.
H	5.92	6.03 »

Erhitzt man dieses Amid wie oben mit concentrirter Salzsäure, so gewinnt man leicht reine bei 177—178° schmelzende Paratoluylsäure.

Aus Orthoxylol und Diphenylharnstoffchlorid erhält man in analoger Weise:

Xyloyldiphenylamid, $C_6H_3 \begin{cases} (1)\ CON(C_6H_5)_2 \\ (3)\ CH_3 \\ (4)\ CH_3 \end{cases}$

vom Schmelzpunkt 134—136°. Die Verbindung bildet kleine, weingelbe Prismen, welche sich leicht in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in heissem Aether und Petroleumäther lösen.

0.2169 g Substanz lieferten 0.6706 g Kohlendioxyd und 0.1343 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	83.72	84.07 pCt.
H	6.31	6.86 »

Durch Verseifung liefert dieses Amid die bei 164—166° schmelzende Paraxylylsäure, $C_6H_3 . \overset{I}{COOH} . \overset{III}{CH_3} . \overset{IV}{CH_3}$.

Die Umsetzung zwischen Metaxylol und dem Harnstoffchlorid führt zu dem

$$\text{Xyloyldiphenylamid, } C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} (1)\ CON(C_6H_5)_2 \\ (2)\ CH_3 \\ (4)\ CH_3 \end{array} \right. ,$$

welches aus alkoholischer Lösung in schönen, weingelben Krystallen vom Schmelzpunkt 141—142° krystallisirt. Das Amid löst sich leicht in heissem Alkohol, Eisessig und kaltem Chloroform, schwer in heissem Aether, kaum in heissem Petroleumäther. Ueber die krystallographischen Eigenschaften hatte Herr Professor P. Groth in München die Güte, uns auf Grund der von Herrn Dr. Leppla gemachten Beobachtungen Folgendes mitzutheilen:

»Krystallsystem: monosymmetrisch

$$a : b : c = 0.9095 : 1 : ?$$

$$\beta = 83^0\ 2'$$

Beobachtete Formen: $c = (001)\,0\,P$, $m = (110)\,\infty\,P$, $a = (100)\,\infty\,P\,\infty$ und ein stark gerundetes Hemidoma r, welches keinerlei Messung gestattete; einmal wurde eine einzige kleine Fläche, wahrscheinlich einer Hemipyramide (211) angehörig, bemerkt, doch so unvollkommen, dass eine Bestimmung der c-Achse darauf nicht zu gründen war.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = (100) : (001) =$	*83° 2'	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	*84° 9'	—
$m : c = (110) : (001) =$	84° 47'	84° 50'«

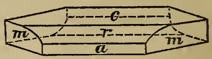


Fig. 1

Die Verbrennung ergab nachstehendes Resultat:

0.2061 g Substanz lieferten 0.6291 g Kohlendioxyd und 0.1210 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	83.72	83.21 pCt.
H	6.31	6.50 »

Durch Verseifung dieser Verbindung gewannen wir die Xylylsäure, $C_6H_3 . \overset{I}{COOH} . \overset{II}{CH_3} . \overset{IV}{CH_3}$ vom Schmelzpunkt 126°.

Wie schon früher erwähnt wurde, haben wir aus Paraxylol kein analoges Amid gewinnen können, aus welchem Umstande in Verbindung mit den soeben mitgetheilten Beobachtungen sich schliessen lässt, dass Diphenylharnstoffchlorid nur auf das in der Parastellung zur Methylgruppe befindliche Wasserstoffatom einzuwirken vermag.

II. Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf aromatische Nitroamine.

Es wurde das Verhalten des Diphenylharnstoffchlorids gegen Ortho-, Meta- und Para-Nitroamine studirt und in allen Fällen die Bildung von Nitroharnstoffen beobachtet.

Erhitzt man ein Gemisch von 2 Mol. Metanitroparatoluidin mit 1 Mol. des Chlorides 8 Stunden lang im Rohr auf 120—125°, so geht folgende Umsetzung vor sich:

$$2\,CH_3 . C_6H_3 . NO_2 . NH_2 + (C_6H_5)_2NCOCl =$$
$$CH_3.C_6H_3.NO_2.NH-CO-N(C_6H_5)_2 + CH_3.C_6H_3.NO_2.NH_2.HCl.$$

Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol lässt sich der

Diphenylmetanitroparatolylharnstoff

in Gestalt von gelben Nädelchen, die bei 138—139.5° schmelzen, gewinnen. Die neue Verbindung löst sich leicht in kaltem Chloroform und Benzol, ebenso in heissem Eisessig; zur Reinigung empfiehlt es sich, Petroleumäther als Lösungsmittel zu verwenden.

0.3015 g Substanz lieferten 32 ccm Stickstoff bei 10° und 739 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	12.10	12.02 pCt.

Unter denselben Bedingungen reagirt auch Metanitroanilin mit dem Harnstoffchlorid, und zwar zu:

Diphenylmetanitrophenylharnstoff, $CO\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\ CHC_6H_4NO_2\end{cases}$,

welcher aus Alkohol in äusserst feinen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkte 154—155° krystallisirt. Zur Reinigung löst man das Rohproduct zweckmässig in Chloroform und fällt die Lösung durch Petroleumäther. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Aether und Petroleumäther.

0.2444 g Substanz gaben 0.6120 g Kohlendioxyd und 0.1037 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	68.46	68.28 pCt.
H	4.80	4.70 »

Schwieriger gelingt es, aus Paranitroanilin den isomeren

Diphenylparanitrophenylharnstoff

im Zustande völliger Reinheit darzustellen, da als Nebenproduct eine nicht unbedeutende Menge eines grünen Farbstoffes auftritt, der noch nicht näher untersucht wurde. Das Harnstoffderivat haben wir bisher nicht völlig von diesem Farbstoffe befreien können und daher stets in schwach blau-grün gefärbten Tafeln vom Schmelzpunkt 175—176° er-

halten; dieselben lösen sich ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform und sind fast unlöslich in Aether und Petroleumäther.

	Berechnet	Gefunden
C	68.46	69.11 pCt.
H	4.80	4.81 »

III. Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf Phenolate.

Erhitzt man die alkoholische Lösung von molecularen Mengen Kaliumphenolat und Diphenylharnstoffchlorid auf dem Wasserbade, so scheidet sich bald Chlorkalium ab, und die heiss filtrirte Lösung liefert farblose Nadeln von

Diphenylcarbaminsäurephenylester, $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_5$,

gemäss der Umsetzung:

$$(C_6H_5)_2NCOCl + C_6H_5OK = (C_6H_5)_2NCOOC_6H_5 + KCl.$$

Die Verbindung krystallisirt aus Petroleumäther in kurzen, schwach gelb gefärbten Säulen, die sich in kaltem Chloroform, sowie in heissem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht lösen und bei 103—104° schmelzen.

0.2142 g Substanz lieferten 0.6206 g Kohlendioxyd und 0.1088 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	78.89	78.99 pCt.
H	5.19	5.63 »

Verwendet man anstatt des Kaliumphenolates die Kaliumverbindung des Orthonitrophenoles und erhitzt die Lösung mehrere Stunden im Wasserbade, bis die feinkörnige Abscheidung von Chlorkalium nicht mehr zunimmt, so bilden sich in der filtrirten Flüssigkeit feine, gelbe Nadeln, welche sich bald in farblose, compactere Krystalle umlagern. Diese letzteren besitzen ausgesprochenen Diamantglanz und schmelzen bei 112°, während die anfänglich auftretenden Nadeln bei 114° sich verflüssigen. Bisweilen tritt diese Umwandung erst nach dem Herausnehmen der gelben Krystalle aus der alkoholischen Flüssigkeit ein; unter dem Einflusse des Lichtes nimmt die Verbindung eine violette Färbung an, die im Dunkeln wieder verschwindet. Die Substanz muss als

Diphenylcarbaminsäureorthonitrophenylesester,
$(C_6H_5)_2NCOOC_6H_4NO_2$,

bezeichnet werden, wie folgende Analyse ergiebt:

0.2502 g Wasser lieferten 0.6278 g Kohlendioxyd und 0,0998 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	68.26	68.42 pCt.
H	4.19	4.42 »

Die Verbindung löst sich leicht in kaltem Chloroform und Benzol, ebenso in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und Petroleumäther; beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100^0 wird sie nicht zersetzt.

Herr Professor P. Groth hatte die Freundlichkeit, uns die folgenden, von Herrn Dr. Leppla ermittelten, krystallographischen Daten zugehen zu lassen:

»Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1.8221 : 1 : 1.6667$

$\beta = 82^0\ 2'$

Beobachtete Formen: $m = (210) \infty \bar{P} 2$, $o = (\bar{1}11) P$, $a = (100) \infty \bar{P} \infty$, $r = (101) - \bar{P} \infty$, $d = (\bar{1}01) \bar{P} \infty$, $c = (001) 0P$, $q = (012)\ \frac{1}{2} \bar{P} \infty$, $s = (111) - P$.

Die Krystalle sind entweder sehr lang und dünn prismatisch nach der Verticalaxe, oder von dem Habitus der Fig. 2, oder endlich von ungefähr gleicher Entwicklung nach allen drei Axen (Fig. 3).

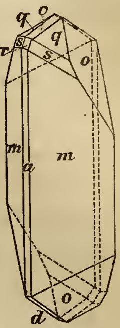


Fig. 2

	Beobachtet	Berechnet
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$*105^0\ 22'$	—
$d : a = (10\bar{1}) : (100) =$	$*51^0\ 55'$	—
$r : a = (101) : (100) =$	$*43^0\ 14'$	—
$a : c = (100) : (001) =$	$82^0\ 3'$	$82^0\ 2'$
$s : s = (111) : (1\bar{1}1) =$	$97^0\ 45'$	$97^0\ 32'$
$q : q = (012) : (0\bar{1}2) =$	$79^0\ 10'$	$79^0\ 4'$
$m : m = (210) : (2\bar{1}0) =$	$84^0\ 17'$	$84^0\ 7'$
$m : o = (210) : (11\bar{1}) =$	$35^0\ 24'$	$35^0\ 52'$
$m : s = (210) : (111) =$	$30^0\ 44'$	$30^0\ 39'$«

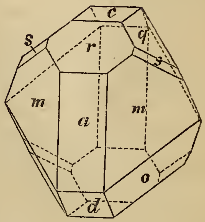


Fig. 3

IV. Reduction des Diphenylmetanitroparatolylharnstoffs.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Diphenylmetanitroparatolylharnstoffs abwechselnd mit concentrirter Salzsäure und Zinnchlorür, bis das Doppelte der zur Amidirung erforderlichen Menge an letzterem erreicht ist, und erwärmt dann noch ungefähr drei Stunden am Rücklaufkühler, so ist die Reduction beendet, ohne dass äusserlich eine auffällige Veränderung wahrnehmbar wäre. Zur Gewinnung des entstandenen

Diphenylmetaamidoparatolylharnstoffs,

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{ll} CH_3 & (1) \\ NH_2 & (3) \\ NH.CO.N(C_6H_5)_2 & (4) \end{array} \right.$$

destillirt man hierauf den Alkohol zum grössten Theile ab und be-

wirkt im Rückstande durch vorsichtigen Wasserzusatz eine reichliche flockige Abscheidung.

Der Niederschlag wird abfiltrirt und behufs Entfernung anhaftender Zinnverbindungen mit Ammoniak und Schwefelammonium verrieben. Hierauf filtrirt man wieder, wäscht mit Schwefelammonium nach und trocknet den Rückstand, welcher dann eine fast weisse Masse darstellt.

Aus Alkohol gewinnt man den Körper in feinen schwach gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 135—137°, deren Analyse die erwartete Formel bestätigte:

0.1679 g Substanz lieferten 0.4665 g Kohlendioxyd und 0.0977 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	75.71	75.75 pCt.
H	5.99	6.42 »

Erhitzt man die Verbindung über ihren Schmelzpunkt hinaus im Capillarröhrchen, so wird sie bei 165—170° wieder fest und schmilzt dann zwischen 220—260° allmählich zum zweiten Male; gegen 300° findet sich ein Destillat im oberen Theile des Röhrchens vor. Wie Lellmann und Würthner[1]) früher mitgetheilt haben, zerfallen die Amidodiphenylharnstoffe der *o*-, *m*- und *p*-Reihe in Phenylenharnstoff und Anilin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH & \boxed{H} \\ NHCO & \boxed{NHC_6H_5}\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH \\ NH\end{matrix}\right\rangle CO + C_6H_5NH_2.$$

In ähnlicher Weise war nun der Zerfall des Diphenylmetaamidoparatolylharnstoffs in Toluylenharnstoff und Diphenylamin zu erwarten:

$$CH_3 . C_6H_3\left\langle\begin{matrix}NH & \boxed{H} \\ NHCO & \boxed{N(C_6H_5)_2}\end{matrix}\right.$$

$$= CH_3 . C_6H_3\left\langle\begin{matrix}NH \\ NH\end{matrix}\right\rangle CO + NH(C_6H_5)_2.$$

Um diese Zersetzung nachzuweisen, haben wir den Amidoharnstoff im Probirröhrchen erhitzt und das bald auftretende Sublimat leicht als Diphenylamin erkannt. Der Rückstand wurde, nachdem wir noch beigemengtes Diphenylamin mit Wasserdampf abdestillirt hatten, als weisse Substanz vom Schmp. 299—301° gewonnen, die sich durch ihren Schmelzpunkt und ihren sonstigen Eigenschaften

[1]) Ann. Chem. 228, 219.

identisch erwies mit dem Toluylenharnstoff, der nach Mönkeberg[1]) durch Erhitzen des Amidourethans:

$$C_6H_3 . C_6H_3 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NHCOOC_2H_5 \end{matrix}$$

$$= CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} CO + C_2H_5OH$$

entsteht. Zum Vergleich stand uns eine Probe des nach letzterer Reaction dargestellten Harnstoffs zur Verfügung.

Die Verbindung ist wahrscheinlich ferner noch identisch mit dem Oxymethenyltoluylendiamin Sandmeyer's[2]), für welches die Formel

$$C_6H_3 . C_6H_3 \begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} COH$$

und der Schmp. 290° angegeben werden.

Führt man die oben erwähnte Erhitzung des alkoholischen Reductionsgemisches zu lange fort, so fällt der gebildete Diphenylmetaamidoparatolylharnstoff sogleich zum Theil in Toluylenharnstoff und Diphenylamin; die beiden Harnstoffderivate lassen sich durch Aether, in welchem nur der Amidoharnstoff leicht löslich ist, bequem trennen.

V. Reduction des Diphenylcarbaminsäureorthonitrophenylesters.

Die Amidirung des oben erwähnten Carbaminsäureesters wurde genau so ausgeführt wie die des Diphenylmetanitroparatolylharnstoffs. Ist die Menge des Alkoholes richtig getroffen, so tritt beim Erkalten des Reactionsgemisches eine theilweise Abscheidung des Reductionsproductes in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln ein. Aus dem Filtrat kann man durch vorsichtigen Wasserzusatz den Rest des Amidokörpers ausfällen. Da die Abscheidungen noch chlor- und zinnhaltig sind, so behandelt man dieselben wie oben mit Schwefelammonium und krystallisirt nach dem Abpressen und Trocknen aus Alkohol um; hierbei resultiren feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 189—191°, welche, wie die nachstehende Analyse erweist, die Zusammensetzung des

Diphenylcarbaminsäureorthoamidophenylesters

$$(C_6H_5)_2NCOOC_6H_4NH_2$$

besitzen:

0.1732 g Substanz gaben 0.4767 g Kohlendioxyd und 0.0893 g Wasser.

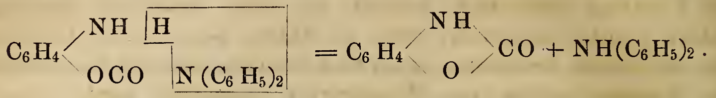
	Berechnet	Gefunden
C	75.00	75.06 pCt.
H	5.26	5.71 »

[1]) Inaug.-Diss. Göttingen, 1884.

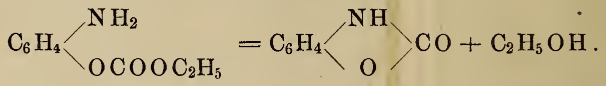
[2]) Diese Berichte XIX, 2652.

Die Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol, kaum in heissem Aether; aus zu concentrirten alkoholischen Lösungen ist sie geneigt, sich in öliger Form abzuscheiden.

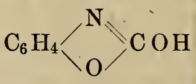
Es erschien nun nicht uninteressant zu ermitteln, ob der gewonnene Carbaminsäureamidoester einer analogen Abspaltung von Diphenylamin fähig wäre nach dem Vorgange:



Diese Spaltung lässt sich nun in der That hervorrufen, wenn die Substanz 8—10 Stunden in einer knieförmig gebogenen, einseitig offenen Glasröhre auf 190° erhitzt wird; das Diphenylamin setzt sich an den kälteren Stellen ab und kann leicht erkannt werden. Den Rückstand befreit man durch Destillation mit Wasserdampf von noch beigemengtem Diphenylamin und krystallisirt denselben aus heissem Wasser um; so ergeben sich feine, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 137—138°, die zweifellos identisch sind mit der von Bender[1]) durch Spaltung des Orthoamidophenyläthylcarbonates dargestellten Anhydroorthoamidophenylkohlensäure:



Derselbe Körper ist schon mehrfach von anderen Chemikern unter verschiedenen Namen beschrieben worden. Chetnicki[2]) erhielt ihn aus Orthoamidophenol und Chlorkohlenoxyd und bezeichnet ihn als Carbonyl-*o*-amidophenol; Groenvik[3]) beobachtete seine Bildung aus *o*-Amidophenol und Chlorameisensäureäther und betrachtete ihn als Oxycarbanil; Kalckhoff[4]) und Sandmeyer[5]) geben auf Grund ihrer Untersuchungen der tautomeren Form



den Vorzug und bezeichnen die Verbindung als Oxycarbamidophenol respective Oxymethenylamidophenol.

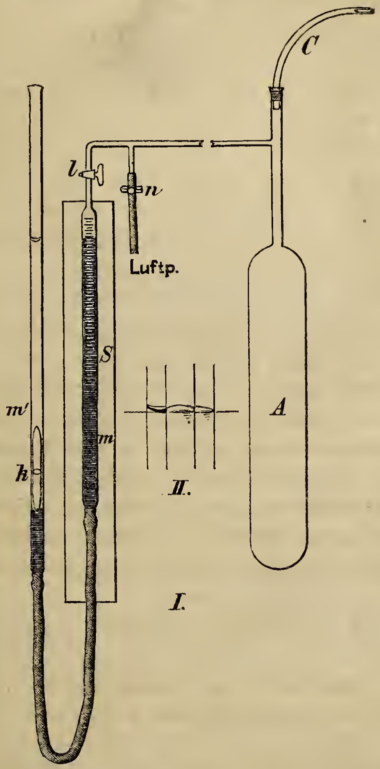
---

[1]) Diese Berichte XIX, 2268, 2950.
[2]) Diese Berichte XX, 177.
[3]) Bull. soc. chim. XXV, 178.
[4]) Diese Berichte XVI, 1828.
[5]) Diese Berichte XIX, 2655.

456. C. Schall: Dampfdichtebestimmung hochsiedender Substanzen bei vermindertem Druck.

(Eingegangen am 11. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der letzten Abhandlung wurde ein dem obigen Zweck dienendes Verfahren beschrieben, welches, wie leicht ersichtlich, auch für höhere Drucke anwendbar. Sind die beiden Schenkel des U-Rohrs fest miteinander verbunden, so sei noch bemerkt, dass der Unterschied der Wassersäulenhöhe vom Zimmerdruck abgezogen werden muss.



Die erwähnte Schutzvorrichtung kann unter Umständen Fehler bedingen, indem noch etwas von dem in *A* befindlichen Dampf, beim Einlassen von Luft, durch Wirbelströmung sich zu condensiren vermag. Bei dem V. Meyer'schen Verfahren wird die Constanz des Druckes durch entsprechendes Entweichen von Luft, bei Anwendung des Manometers durch Vergrösserung des ursprünglichen Volumens,

nach der von mir gegebenen Methode durch theilweisen Ausgleich der Druckdifferenz zweier von einander getrennter Räume bewirkt. In diesem Sinne spreche ich von der Anwendung eines neuen Princips. Das Manometer wurde von Fr. Meyer und J. M. Crafts (Diese Berichte XIII, 851) zuerst eingeführt, später von L. F. Nilson und O. Pettersson bei der Dichtebestimmung des Chlorberylliums (Diese Berichte XVII, 987) benutzt. Diese Autoren arbeiteten unter gewöhnlichem Druck, es geht aber auch ganz gut bei niederem. Man verwendet ein mit Wasser und Quecksilber gefülltes Manometer, wie es die beigegebene Figur unter mm' vorstellt. In m' befindet sich die Wassersäule. Der Schwimmer k ist mit einer Marke versehen, welche die Stellung genau gleichen Drucks in beiden Schenkeln markirt. Letztere lässt sich nach Einlassen von k leicht durch entsprechendes Einfüllen und genügende Benetzung von m' finden. Wird m' mit einem Hütchen bedeckt, so bleibt jene lange Zeit ganz genau constant übereinstimmend mit dem Theilstrich des Schwimmers. Der Schenkel m und theilweise auch m' enthalten Quecksilber. Ich brauchte etwa 90 ccm. Hinter m befindet sich ein Streifen starkes Spiegelglas (S). Es sind m', m und S lothrecht und so zu stellen, dass die Spiegelbilder von m und m' zur Hälfte ihres Durchmessers hinter m erscheinen, wie dies unter II dargestellt ist. Bei entsprechender Beleuchtung bildet der Quecksilbermeniscus an der Glaswandung einen genügend scharfen Rand, welchen ich in eine Linie mit dem des Spiegelbildes und der unteren Grenze der Curvatur des Wassers fallen lasse. Nach der Reduction für mittlere Temperatur ziehe ich ferner die Höhe der Wassersäule von der des Quecksilbers ab und erhalte so eine Constante, welche von der jedesmaligen Barometerangabe abgezogen werden muss. Vor jeder Bestimmung ist 2—3 mal zu evacuiren und trockne Luft einzulassen, wenn man den Einfluss des Wasserdampfes beseitigen will. Von Vorrichtungen zur Erhaltung der gleichen Temperatur im auffangenden Schenkel glaubte ich absehen zu können, indem einerseits die Verbindung mit A durch ein genügend langes Rohr, anderseits die Berührung mit dem Metall mir hinlänglich erschien. Das kreisförmig gebogene Rohr C ist am einen Ende zugeschmolzen. Bei Vornahme der Dichte wird n mit der Luftpumpe verbunden und mit Hülfe der Verschiebung von m' auf gleiches Niveau, wie in der Zeichnung angedeutet, gebracht. Zweckmässig ist es, einen Theil der Senkung von m' schon vor der Dampfentwicklung auszuführen. Jener Schenkel war gut genetzt und lose in zwei Stativklammern gepasst. Bei mässiger Abwärtsbewegung konnten so Oscillationen nicht auftreten. Da nach der Einstellung der Hahn l zu schliessen und beides einige Zeit erfordert, so nehme man möglichst geringe Substanzmengen, namentlich bei leicht sublimirenden Substanzen. Die Formel für die Dichte ist die in der letzten Abhandlung angeführte. Für τ

tritt die bereits erwähnte Constante ein. Oder man bringt vermittelst der Schwimmermarke auf Zimmerdruck. Die erhaltenen Resultate mittheilend, füge ich zum Schluss noch hinzu, dass ich augenblicklich beschäftigt bin auch die Verschiebung von *m'* zu beseitigen.

Substanz	Gewicht g	Volum ccm	Temp. ° Cels.	B — C o. B. m	Dichte gefdn.	Dichte berechn.
Diamido-di-*p*-tolylphenylmethan . . . . . (1)	0.01015	9.08	21	74.23	9.53	10.46
(2)	0.0085	7.37	23	68.56	10.71	
(3)	0.0091	7.22	19.7	78.55	10.10	
Anthracen . . . . . . (4)	0.0060	8.36	21	75.83	5.99	6.15
(5)	0.0052	7.23	20.5	76.73	5.92	
(6)	0.00725	9.48	21.8	75.03	6.47	
(7)	0.0061	8.85	18.4	72.85	6.19	
α-Naphtol . . . . . . (8)	0.00775	13.35	23	72.64	5.089	5.08
Carbazol . . . . (9)	0.0057	11.00	21	59.83	5.46	5.77

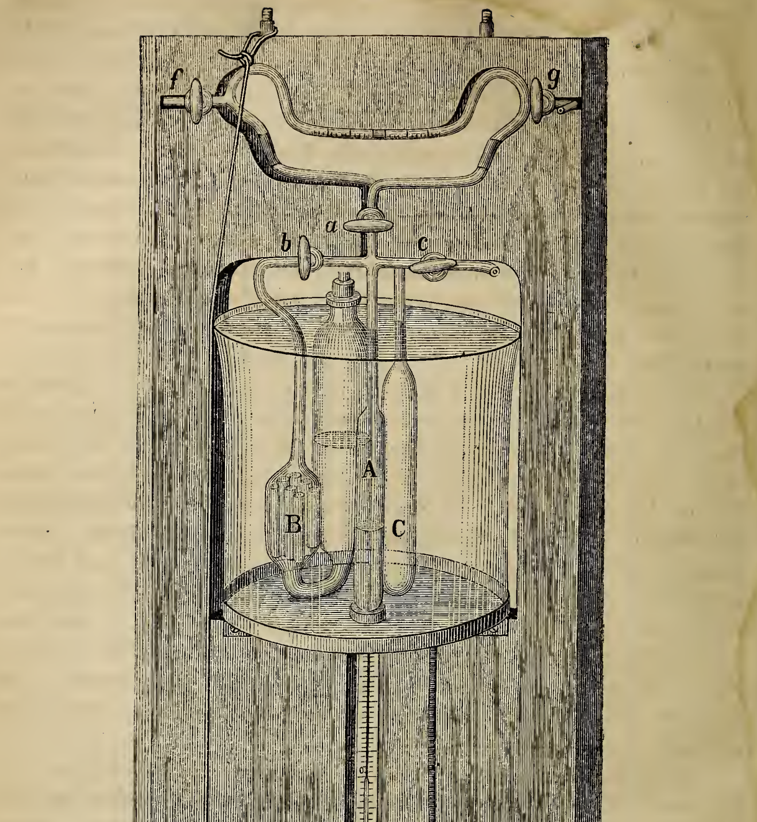
Zürich, im Juli 1887. Laboratorium der Universität.

---

457. Otto Pettersson und A. Palmqvist: Ein tragbarer Apparat zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft.

(Eingegangen am 15. Juli.)

In einem Aufsatz »Luftanalyse nach einem neuen Princip«, publicirt in Zeitschrift f. Analyt. Chemie, XXV, Heft IV, pag. 467—478, hat der Eine von uns einen Apparat beschrieben, wodurch man den Wasser- und Kohlensäuregehalt der Luft volumetrisch ohne Correctionen für Temperatur- und Druckveränderungen direct bestimmt. Da wir wünschten, dieses Princip für hygienische Kohlensäurebestimmungen zu verwerthen, welche jetzt fast ausschliesslich nach der exacten aber ziemlich umständlichen und zeitraubenden Methode von Pettenkofer ausgeführt werden, bemühten wir uns im Verein mit Hrn. C. Sondén, dem von Pettersson beschriebenen Apparat eine einfachere und handlichere Gestalt zu geben und wenn möglich die Dauer jeder Bestimmung von einer halben Stunde oder mehr auf einige Minuten zu beschränken. Wir gelangten zu diesem Ziel, indem wir die Luftproben in mit


f
g
a
b
c
A
B
C
E
e
d
W. MEYER. X. A.

Feuchtigkeit gesättigtem, statt im absolut trocknen Zustande analysirten. Das vollständige Austrocknen der Luft lässt sich nur mittelst Phosphorsäureanhydrid ausführen und erfordert einige Zeit. Bei Anwendung trockner Absorptionsmittel muss die Absorption unter beträchtlich gesteigertem Druck vor sich gehen, ein Umstand, welcher an die Anfertigung des Apparats (die Construction der Glashähne, die Einfüllung der absorbirenden Substanzen u. s. w.) grosse Forderungen stellt. Bei Anwendung von feuchter Luft verzichteten wir zwar auf die directe Bestimmung des Wassergehalts, erreichten aber den Vorteil einer directen Kohlensäurebestimmung durch flüssige Absorptionsmittel[1]), welche im Verlauf von ein Paar Minuten sich vollzieht ohne die Röhrenleitungen einer nennenswerthen Drucksteigerung auszusetzen.

Die Figur zeigt das Aussehen des von uns benutzten Apparats, welcher sich leicht transportiren lässt. Ueber das Holzgestell wird dann ein parallelepipedischer Kasten von Holz gestülpt (in der Figur nicht abgebildet), woran ein Bügel von Metall festgeschraubt wird. Ist der Apparat an Ort und Stelle gebracht, so wird das Glasgefäss mit Wasser gefüllt, Luft wird von Aussen durch das Rohr *c* eingenommen und die Kohlensäure darin durch einige einfache Handgriffe, welche nur einige Minuten in Anspruch nehmen, mit einer Genauigkeit von etwa 0.01 pCt. bestimmt. Die Dimensionen sind in unserem Apparat so klein wie möglich genommen. So enthält z. B. die Messpipette *A*, worin die zu analysirende Luftprobe eingenommen wird, nur etwa 18 ccm. Mit grösseren Luftmengen wäre es leicht, eine grössere Genauigkeit zu erreichen.

In *A* und dem mit A verbundenen graduirten Scalenrohr wird die Luftprobe vor und nach der Kohlensäureabsorption (welche in dem Orsat'schen Kalirohr *B* ausgeführt wird) gemessen. Durch Heben oder Senken des Quecksilbergefässes *E*, welches mittelst eines mit Kupferdraht umwickelten Gummischlauches mit dem unteren Theil des graduirten Scalenrohrs von *A* verbunden ist, kann die Messpipette nach Belieben mit Quecksilber oder Luft gefüllt oder entleert werden. Man sorgt dafür, dass ein Wassertropfen immer an der Oberfläche des Quecksilbers haften bleibt, die darüber stehende Luft ist dann mit Feuchtigkeit gesättigt. Bei den Volumablesungen wird der Quecksilbermeniscus jedesmal so eingestellt, dass der Druck in *A* genau gleich wird dem Luftdruck im Compensationsgefäss *C*.

Ein Differentialmanometer, welches einen Tropfen gefärbter Flüsssigkeit (Petroleum, worin Azobenzol gelöst ist) enthält, und durch capillare

---

[1]) Hr. Sondén construirte zuerst nach diesem Princip einen Apparat zu Kohlensäurebestimmungen in der atmosphärischen Luft sowie auch zu Gasanalysen überhaupt. Die Beschreibung desselben wird in der Zeitschrift für Analyt. Chemie gedruckt.

Glasröhren einerseits mit A, andererseits mit C communicirt, dient als Indicator bei dieser Operation. Man stellt einfach durch Bewegung des Reservoirs E und schliesslich (nach Schliessen des Hahns d) mit Hülfe der Schraube e das Quecksilberniveau in A so ein, dass der absperrende Flüssigkeitstropfen im Manometer auf den Null-Punkt zurückkommt. Es ist einleuchtend, dass man dadurch stets im Stande ist, die Luft in A auf denselben Druck, der im Compensator C herrscht, zurückzuführen. Da die Luft im Compensator so wie auch in der Messpipette vom Anfang des Experiments von der äusseren Luft abgeschlossen ist (durch Schliessen der Hähne f, g und c), sind etwaige Schwankungen in dem äusseren Luftdruck ohne Einfluss ebenso wie Temperaturveränderungen, welche sich dadurch eliminiren, dass sie im gleichen Sinn und in demselben Grad auf die Spannung der Luft in A und C einwirken, sofern die Wassermenge im äusseren Gefäss, welche die Haupttheile des Apparats umgiebt, gehörig umgerührt wird. Deshalb braucht Temperatur und Barometerstand nicht einmal beobachtet zu werden, die an der Scala abgelesene Volumveränderung giebt direct den Kohlensäuregehalt in Hundertsteln von Volumprocenten an.

Da die Luft vor der Absorption mit Feuchtigkeit gesättigt wird, sieht man indessen ein, dass — streng genommen — eine kleine Correction anzubringen wäre, um die für feuchte Luft gefundenen Resultate auf den wirklichen Zustand der Luft zu beziehen. Diese übrigens leicht anzubringende Correction hat jedoch ihrer Kleinheit wegen keine Bedeutung. Ein Beispiel soll dies näher erläutern. Es erhellt, dass die Correction um so grösser wird, je trockner und wärmer die untersuchte Luft ist. Nehmen wir an, dass die Temperatur $+23^0$ C. sei, und dass die Luft so trocken ist, dass sie nur 0.66 pCt. Wasserdampf bei 760 mm Barometerstand enthält. Die Differenz zwischen dem trocknen und feuchten Thermometer wäre dann 10^0 C und die Luft würde mit Feuchtigkeit gesättigt 2.68 pCt. Wasserdampf enthalten. Setzen wir weiter voraus, dass die Luft bei der Analyse (d. h. mit Feuchtigkeit gesättigt) einen Kohlensäuregehalt von 0.04 pCt. gegeben hat. Solche Luft enthält dann 2.02 pCt. Feuchtigkeit mehr als die Atmosphäre. Der thatsächliche Kohlensäuregehalt ergiebt sich aus der Gleichung:

$$100 : x = 97.98 : 0.04$$
$$x = 0.0408$$

Der bei der Analyse gefundene Zahlenwerth war also nur um 0.0008 pCt. zu klein.

Bei jedem Versuch sind drei Operationen auszuführen.

1. Luft wird von Aussen geschöpft und gemessen, indem das Quecksilberniveau im Scalenrohr auf den Null-Strich eingestellt wird. Der obere engere Theil der Scala, wo jeder Strich $^1/_{10000}$ des Volums

der Messpipette angiebt, wird bei Analysen von atmosphärischer oder gewöhnlicher Zimmerluft benutzt, wo der Kohlensäuregehalt nicht mehr als höchstens 0.4 pCt. beträgt. Bei Analysen von sehr verunreinigter Luft bedient man sich des unteren Theiles des Scalenrohrs, wo jedes Theilstück $^1/_{1000}$ des ganzen Volums angiebt. Bei der Volumbestimmung müssen die Hähne *f*, *g*, *b*, *c*, *d* geschlossen sein.

2. Die Hähne *d* und *b* werden geöffnet, *a* wird geschlossen und die Luft von *A* in *B* übergeführt. Nach 1 oder 2 Minuten ist die Kohlensäure absorbirt und die Luft kann nach *A* zurückgeführt werden; *b* wird geschlossen und *a* geöffnet.

3. Das Quecksilberniveau in *A* wird so eingestellt, dass der Index seine normale Lage im Manometer wieder einnimmt. Die Volumverminderung wird an der Scala abgelesen.

Folgende Tabelle enthält einige vergleichende Bestimmungen, welche gleichzeitig mit denselben Luftproben angestellt wurden 1) mit dem oben beschriebenen Apparat, 2) mit einem grösseren von Sondén nach demselben Princip construirten und 3) nach Pettenkofer's Methode. Es verdient bemerkt zu werden, dass die Luft bei solchen vergleichenden Analysen, wenn sie wirklich auf 0.01 pCt. genaue Resultate ergeben sollen, nicht ohne Weiteres aus dem Zimmer geschöpft werden darf, weil die Zimmerluft nicht immer homogen genug ist. Die Luftproben müssen aus in besonderen Reservoiren abgesperrten Luftmengen genommen werden.

Versuchsserien		Kohlensäurebestimmung mit dem tragbaren Apparat pCt.	Kohlensäurebestimmung mit Sondén's Apparat pCt.	Kohlensäurebestimmung nach Pettenkofer pCt.
I.	a	0.03	0.041	—
	b	0.03	0.038	—
II.	a	0.46	0.463	—
	b	0.45	—	—
III.	a	0.195	0.211	0.22
	b	0.205	0.206	0.21
	c	0.21	0.210	—
IV.	a	0.23	0.227	0.23
	b	0.225	0.223	0.23
	c	0.22	—	—
V.	a	0.08	0.077	0.10
	b	0.07	—	0.09
VI.	a	0.17	0.170	—

Verunreinigungen im Messrohr sind leicht zu beseitigen. Man spült die Messpipette mit Wasser aus, welches durch *c* eingenommen und entfernt wird.

Beiläufig bemerken wir, dass man die Ausführung der Pettenkofer'schen Methode höchst wesentlich verkürzen kann durch den folgenden Kunstgriff. Man verschliesst die Flasche, worin Luft mit Barytwasser geschüttelt wurde, nicht mit einer Kappe sondern mit einem gut passenden durchbohrten Gummipropfen, durch welchen ein Glasrohr mit zwei oder drei an verschiedenen Stellen lose eingesetzten Stopfen von reiner Baumwolle bis auf den Boden der Flasche hineinragt.

Nach dem Schütteln kann man durch dieses Rohr, welches man mit dem hinteren Ansatzrohr einer modernen Bürette verbindet, die überschüssige Barytlösung in die Bürette aufsaugen und danach sogleich titriren. Die Barytlösung passirt vielleicht noch trüb durch den ersten Baumwollenstopfen, wird aber von dem zweiten und dritten filtrirt und kommt vollkommen geklärt in die Bürette.

Schweflige Säure lässt sich in derselben Weise titrimetrisch bestimmen.

Stockholm. Hoyskoles Laboratorium, 1. Juli 1887.

---

458. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Studien über die Componenten der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. April von Hrn. Gerhard Krüss.)

I.

Im Anschluss an eine Untersuchung über das Aequivalent und Atomgewicht des Thoriums [1]) untersuchten wir auch die anderen neben der Thorerde in den Thoriten von Brevig und Arendal vorkommenden seltenen Erden. Die Nitrate derselben lieferten sehr schöne Absorptionsspectren, welche mehrere, den Didym-, Samarium, Erbin-, Thulium-Verbindungen, sowie jenen der Soret'schen Erde X oder den Holmiumverbindungen eigene Linien aufwiesen.

Eine genauere Messung der Absorptionsspectren der Thoriterden führte nun zu der auffälligen Beobachtung, dass in diesem Falle nur ein Theil einiger den seltenen Erden eigenen Absorptionsstreifen sicht-

[1]) Gerhard Krüss und L. F. Nilson, diese Berichte XX, 1665.

bar war. So war zum Beispiel von allen Soret'schen X- oder Holmium-Linien im Spectrum des Brevigthorites nur eine Linie mit grosser Intensität sichtbar. Dieses war derjenige Streifen, welcher nach den Mittheilungen verschiedener Autoren gewöhnlich als der sechst schwächste Streifen angegeben ist und deshalb im gewöhnlichen Holmiumspectrum nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die intensiveren Linien X_α, X_β, X_γ, X_δ u. s. w. waren jedoch im Spectrum des Brevigthorites garnicht oder vielleicht nur äusserst schwach sichtbar; hieraus war der Schluss zu ziehen, dass das Soret'sche Element X oder das Holmium kein einheitlicher Körper ist, dass dasselbe zum Mindesten aus zwei Bestandtheilen besteht, von denen der eine fast ohne Beimengung des anderen sich unter den seltenen Erden des Brevigthorites vorfindet; das Nitrat dieser Erde besitzt im Absorptionsspectrum nur einen Streifen bei $\lambda = 428.7$.

Diese Beobachtung gab Veranlassung, eine weitere spectralanalytische Umschau in den Spectren der seltenen Erden zu halten. Ausser den Erden der Thorite von Brevig und Arendal wurden auch jene untersucht, welche aus Wöhlerit, aus Fergusonit von Ytterby, wie von Arendal, sowie aus Euxeniten von Hitterö und Arendal gewonnen worden waren; zu unserer Verfügung stand ferner ein reichliches Didym-Material aus Cerit von Bastnäs und schliesslich verdanken wir noch Hrn. Prof. Cleve einige Präparate von seiner letzten Untersuchung über Didym und Samarium.

Das Resultat dieser Untersuchungen war, dass die meisten der sogenannten seltenen Elemente, deren Verbindungen Absorptionsspectren geben, zusammengesetzte Körper sind. Bevor wir jedoch das Beobachtungsmaterial, dann die Kritik desselben mittheilen, wollen wir in Kürze erwähnen, unter welchen Bedingungen die Messungen der Absorptionsspectren vorgenommen wurden.

Zur Beobachtung bedienten wir uns des im vorigen Jahre beschriebenen Universalspectralapparates [1]) und verwendeten fast ausschliesslich das einfachere 60^0 Prisma von einer Streuung $A - H_2 = 4^0 18'$. Wir zogen im Allgemeinen bei Untersuchnng der Absorptionsspectren eine derartige geringere Streuung der Anwendung mehrerer Prismen oder derjenigen eines Rutherfordprismas vor, weil hierdurch in einem lichtstärkeren Spectrum beobachtet und die Anwesenheit sehr schwacher Absorptionsstreifen weniger leicht übersehen werden konnte. Ausserdem treten naturgemäss in einem Spectrum geringerer Dispersion alle Streifen schärfer begrenzt hervor, als in einem Spectrum, welches durch grössere Prismensysteme erzeugt wird.

Die Ortsbestimmungen im Spectrum wurden mittelst des Fadenkreuzes, welches auf der im Ocularschieber befindlichen Glasplatte

[1]) Gerhard Krüss, diese Berichte XIX, 2739.

eingeritzt ist, ausgeführt. Dasselbe kann einerseits durch eine Mikrometerschraube, welche mit Messtrommel und Index für ganze Umdrehungen versehen ist, für sich, andererseits zugleich mit dem Beobachtungsfernrohr durch Mikrometerbewegung mittelst einer grossen Messtrommel und Index für ganze Umgänge bewegt werden. Durch Benutzung der letzteren Messvorrichtung wurden die in den unten folgenden Tabellen enthaltenen Werthe für die Wellenlängen der einzelnen Linien erhalten und die Messungen nach dem früher schon benutzten Principe ausgeführt, dass nämlich nicht die Breite und Lage eines Absorptionsstreifens bei irgend einer Concentration der Lösung für eine Verbindung sehr charakteristisch sei, sondern nur die Lage des Dunkelheitsmaximums in diesem Streifen[1]). Die Mitte des Fadenkreuzes wurde also immer auf die dunkelste Stelle der Absorptionsbänder eingestellt; war dieses wegen zu grosser Absorption in einem Streifen nicht direct möglich, so wurde die zu untersuchende Flüssigkeit so weit verdünnt, bis der Streifen, welcher gemessen werden sollte, nur mehr eine geringe Breite besass; das Dunkelheitsmaximum desselben konnte dann genau ermittelt werden.

Was die Angaben über die Intensitäten der Absorptionsstreifen anbetrifft, so sind dieses nur relative Angaben über den Grad der Absorption in den Streifen des Spectrums ein und derselben Lösung, der Lösung einer bestimmten Fraction[2]). Es konnte davon Abstand genommen werden, alle Lösungen auf gleiche Concentration zu bringen, denn dieses erschien, wie aus der Kritik des mitgetheilten Beobachtungsmateriales ersichtlich ist, für den vorliegenden Zweck überflüssig; es handelte sich nur darum, die relativen Intensitäten der Streifen immer in einer Lösung festzustellen. Von der Bezeichnung dieser Intensitäten, etwa mit Werthen von 1 bis 10, wurde zunächst Abstand genommen, da ein oder zwei Worte den beobachteten Erscheinungen besseren Ausdruck zu verleihen schienen.

Was schliesslich die Umwandlung der am Apparate in Theilen der Fernrohrtrommel abgelesenen Werthe in Wellenlängen anbetrifft, so sei erwähnt, dass wir der Bequemlichkeit halber unseren Apparat ein für alle Mal bei einer Zimmertemperatur von 17^0 durch Beobachtung einer grösseren Anzahl Frauenhofer'scher, sowie anderer fixer Linien auf Wellenlängen tarirt hatten, und dass die Messugen der Absorptionsspectren bei gleicher Temperatur vorgenommen wurden[3]).

---

[1]) Siehe: Gerhard Krüss, diese Berichte XVIII, 1426, und Gerhard Krüss und S. Oeconomides, diese Berichte XVI, 2051.

[2]) Siehe unten.

[3]) Vergl. Gerhard Krüss, Ueber den Einfluss der Temperatur auf spectralanalytische Messungen, diese Berichte XVII, 2732.

Im Folgenden sei nun zunächst über die Herstellung der zur Untersuchung angewandten Lösungen, sowie über die Absorptionsspectren derselben berichtet.

I. Thorit von Brevig.

Wie schon in der vor Kurzem mitgetheilten Abhandlung »über das Aequivalent und Atomgewicht des Thoriums« [1]) gezeigt wurde, enthält der Thorit von Brevig ausser der Thorerde nicht unbeträchtliche Mengen anderer seltener Erden. Nachdem Letztere nach dem mitgetheilten Verfahren von der Thorerde getrennt waren, wurde das wasserfreie Sulfat der gemischten Erden in Eiswasser gelöst, mit Oxalsäure gefällt, wobei ziemlich bedeutende Mengen von Eisen, Mangan und Uran in Lösung blieben, und hierauf die Oxalate verglüht. Die zurückbleibende braungelbe Erde wurde durch mehrmaliges Behandeln mit Wasser und Schwefelsäure vollständig in Sulfat übergeführt, welches sich in 3 bis 4 Theilen eiskaltem Wasser löste; aus dieser Sulfatlösung wurden die Hydrate der Erden mit Ammoniak gefällt und diese durch Decantation gewaschen. Dieselben lösten sich leicht in Salpetersäure zu einer schön fleischroth gefärbten Flüssigkeit, welche eingedampft und deren Rückstand der Nitrate der seltenen Erden einige Zeit unter Entweichen nitröser Dämpfe stärker erhitzt wurde. Hierbei wurden das Nitrat der noch beigemengten Thorerde, sowie dasjenige des Ceroxydes zersetzt, welche dann bei Behandlung der Masse mit Wasser als unlösliche basische Verbindungen zurückblieben. Das Filtrat enthielt die im Thorit von Brevig vorkommenden Didym- und Yttererden und ergab folgendes Absorptionsspectrum:

1. Thorit von Brevig.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Früher beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			
2354	728.3	728.3	Di	ziemlich stark
2381	708.2	708.2	Di	sehr schwach
2411	686.0	684.0	Tm	äusserst schwach
2420	679.3	679.4	Di	schwach
2457	654.1	654.7	Er	schwach
2480	640.6	640.4	X	sehr schwach
2505	626.1	626.1	Di	schwach
2568	591.5	591.5	Di	schwach } liegen auf einem schwächeren Absorptionsgrunde, welcher von $\lambda = 593 - \lambda = 574$ reicht
2596	579.2	579.2	Di	z. schw. }
2605	575.4	575.4	Di	schwach }

[1]) Gerhard Krüss und L. F. Nilson, diese Berichte XX, 1665.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Früher beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			
2689	539.6	—	?	sehr schwach
2713	531.3	531.3	Di	schwach
2721	529.2	530.0	Di	äusserst schwach
2740	523.6	523.1	Er	stark
2747	521.6	521.5	Di	sehr schwach
2781	512.2	512.2	Di	schwach, breit
2872	485.9	485.5	X	sehr schwach
2888	482.3	482.0	Di	sehr schwach, aber scharf
2913	476.5	477.7	Sm	schwach
2944	469.2	469.0	Di	stärker
2974	462.3	463.2	Sm	schwach
3068	445.6	445.1	Di	sehr stark
3076	444.2	444.7	Di	sehr stark
3164	428.7	428.5	X	stark
3240	417.3	416.7	Sm	stark

In obiger, wie in allen folgenden Tabellen sind unter der Rubrik »frühere beobachtete Wellenlänge« Werthe angegeben, welche für die Absorptionslinien des Erbiums von Lecoq de Boisbaudran[1]), für das Element X oder das Holmium als Mittelwerthe aus den Soret'schen[2]) und Lecoq'schen[3]) Messungen gefunden wurden. Die früheren Messungen der Samariumlinien stammen von R. Thalén[4]) her, und diejenigen Werthe, welche einstweilen noch mit dem Zeichen »Di« versehen wurden, sind von den Verfassern selbst an Didymmaterialien verschiedener Herkunft beobachtet worden. Trotzdem durch die Arbeiten Auer v. Welsbach's[5]) die Zusammengesetztheit des Didyms aus zwei Körpern, aus dem Neodym (Nd) und dem Praseodym (Pr), nachgewiesen ist, wurde die Bezeichnung Nd und Pr in diese Arbeit nicht eingeführt, weil es sich zeigte, dass auch diese Körper noch zusammengesetzt sind. Es wurde deshalb einstweilen für den Gesammtkörper, welchen man bisher als Didym bezeichnete, das Zeichen Di beibehalten; über die nähere Bezeichnung seiner Bestandtheile siehe unten. Gleiches gilt vom Holmium, Thulium u. s. w. Die Didymlinien wurden deshalb von den Verfassern noch einmal genau gemessen, weil trotz der verschiedenen bisherigen Angaben über dieselben noch keine genaue, und im Besonderen vollständige Bestimmungen vorzu-

[1]) Compt. rend. 88, 1167 und 1342; 89, 212 und 516.

[2]) Compt. rend. 91, 378. [3]) Compt. rend. 102, 1004.

[4]) Öfversigt af K. Wetenskaps Akademiens Förhandlingar.

[5]) Monatshefte der Chemie 6, 477.

liegen schienen. Auch die Auer'schen Arbeiten, deren Resultat durch spectralanalytische Beobachtungen gestützt wird, brachten bis jetzt noch keine genauere Messungen des Didymspectrums, sondern Zeichnungen, welche nur annähernden Vergleich erlauben.

Was im Allgemeinen das Vorkommen der seltenen Erden im Thorite von Brevig anbetrifft, so ist aus obiger Tabelle ersichtlich, dass sich in diesem Minerale ausser der Thorerde noch Erbium, Soret's X, Thulium, Samarium und Didym vorfinden. Ferner wurde im Absorptionsspectrum der Nitrate, wenn auch schwach, so doch deutlich eine Linie bei $\lambda = 539.6$ beobachtet, welche mit keiner bisher in den Absorptionsspectren der seltenen Erden beobachteten Linie identificirt werden konnte.

2. Thorit von Arendal.

Ueber das Vorkommen anderer seltener Erden neben der Thorerde im Arendalsthorite, sowie über die Verarbeitung dieser Erden ist früher schon berichtet worden [1]). Die schliesslich erhaltene Sulfatlösung der gemischten Erden war mit Kaliumsulfat vollständig gesättigt worden und so in bekannter Weise die Yttererden von den durch Kaliumsulfat fällbaren Erden getrennt worden. Beide wieder in Nitrate verwandelt, gaben Lösungen, für welche wir folgende Absorptionsspectren fanden:

a. Thorit von Arendal: Nitrate der Yttererden.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Früher beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			
2413	684.4	684.0	Tm	ziemlich stark
2455	654.7	654.7	Er	stärker als λ 684.0; ziemlich stark
2592	580.9	579.2	Di	äusserst schwach
2682	542.6	542.6	X	schwach
2698	535.6	536.3	X	ziemlich stark
2721	529.2	530.0	Di	sehr schwach
2740	523.6	523.1	Er	stark; stärker als $\lambda = 654.7$
2747	521.6	521.5	Di	schwach
2864	488.8	—	?	schwach; fällt nicht mit der Xlinie $\lambda = 485.5$ zusammen
2920	474.9	474.5	X	äusserst schwach
2943	469.4	469.0	Di	sehr schwach; an der Stelle, welche Thulium $\beta = \lambda$ 465.3 entspricht, war keine Linie zu beobachten, trotzdem $Tm_\alpha = 684.0$ ziemlich stark sichtbar
3028	452.6	453—449	X	stark
3076	444.2	444.7	Di	schwach
3163	428.9	428.5	X	kaum sichtbar
3240	417.3	416.7	Sm	ziemlich stark

[1]) L. F. Nilson, diese Berichte 15, 2524.

b. Thorit von Arendal: Nitrate der durch H_2SO_4 fällbaren Erden.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Früher beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			
2353	729.0	728.3	Di	sehr stark
2382	707.5	708.2	Di	sehr schwach
2419	680.0	679.4	Di	schwach
2568	591.5	591.5	Di	äusserst schwach
2595	579.6	579.2	Di	sehr stark
2604	575.8	575.4	Di	sehr stark
2712	531.6	531.3	Di	äusserst schwach
2740	523.6	523.1	Er	schwach
2747	521.6	521.5	Di	stark
2772	514.6	514.6	Di	schwach
2780	512.5	512.2	Di	schwach
2887	482.5	482.0	Di	stark
2920	474.9	474.5	X	schwach
2943	469.4	469.0	Di	stark
2974	462.3	463.2	Sm	äusserst schwach
3068	445.6	445.1	Di	stark
3076	444.2	444.7	Di	stark
3163	428.9	428.5	X	sehr schwach

Der Thorit von Arendal enthält also ebenso wie derjenige von Brevig so ziemlich alle seltenen Erden, deren Verbindungen Absorptionsspectren geben; ferner wurde bei $\lambda = 488.8$ eine bisher unbekannte Linie beobachtet. Es scheint demnach sich im Arendalthorit ebenso wie im Thorit von Brevig je eine bisher nicht aufgefundene seltene Erde vorzufinden. Was schliesslich die Methode der Trennung des Didyms von den Yttererden durch Sättigen der Lösung mit Kaliumsulfat anbetrifft, so ist aus obigen Tabellen zur Evidenz ersichtlich, dass auf diesem Wege nur eine unvollständige Trennung erreicht werden kann. Die Sulfatlösung der gemischten Erden war mit Kaliumsulfat mehrere Tage lang gesättigt worden, bis kein Niederschlag von Doppelsulfaten mehr entstand. Trotzdem waren im Spectrum der Yttererden mehrere Didymlinien, wenn auch schwach zu beobachten; andererseits fanden sich im Spectrum der durch Kaliumsulfat fällbaren Erden eine Erbium- und zwei X-linien. Auch schon früher wurde gelegentlich auf die nicht gänzliche Vollkommenheit dieser Trennungsmethode des Didyms von den Yttererden hingewiesen[1]).

[1]) L. F. Nilson, diese Berichte XV, 2525.

3. Wöhlerit von Brevig.

Im Wöhlerit waren bisher keine Yttererden und Ceritmetalle aufgefunden worden, wenngleich dieses Mineral von Scheerer[1]) und von Rammelsberg[2]) analysirt worden ist. Von Ersterem liegt eine, von Letzterem liegen drei Analysen vor, nach welchen gefunden wurde von:

	Scheerer	Rammelsberg (Mittelzahlen aus drei Analysen)
Nb_2O_5	14.47	14.41
SiO_2	30.62	28.43
ZrO_2	15.17	19.63
CaO	26.19	26.18
FeO	1.91	2.50 (FeO + MnO)
MnO	1.55	
MgO	0.40	—
Na_2O	8.39	7.78
H_2O	0.20	—
	98.90	98.93

Aus der Uebereinstimmung der Summenwerthe 98.9 ist schon ersichtlich, dass beide Analysen keine ganz vollständige sind und es wurde in der That bei früherer, gelegentlicher Verarbeitung von 1 Kilo Wöhlerit in demselben ein Gehalt von ungefähr 1 pCt. seltener Erden gefunden. Das gepulverte Mineral wurde in Salzsäure gelöst und aus der von Kieselsäure und Niobsäure befreiten Lösung durch einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure der grösste Theil der Zirkonerde als Oxychlorid gefällt. Das Filtrat desselben wurde mit überschüssiger Oxalsäure versetzt, wodurch ausser allen Ytter- und Cerit-Erden etwas noch in Lösung gebliebenes Niob und Zirkon mit niedergeschlagen wurden. Die gemischten Oxalate wurden deshalb geglüht, die Oxyde in Salpetersäure gelöst, deren Nitrate partiell abgetrieben und mit Wasser behandelt, wobei die Niob- und Zirkonverbindungen unlöslich zurückblieben, und so eine Lösung nur der stärkeren, seltenen Basen des Wöhlerits erhalten, welche zur folgenden spectralanalytischen Untersuchung diente:

---

[1]) Pogg. Ann. 92, 242.

[2]) Berliner Akad. Ber. 1871, 589 und diese Berichte IV, 874.

Wöhlerit von Brevig.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Früher beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			
2354	728.3	728.3	Di	stark
2420	679.3	679.4	Di	schwach; die Thuliumlinie $\lambda = 686.4$ war nicht sichtbar
2455	654.7	654.7	Er	ziemlich stark
2505	626.1	626.1	Di	sehr schwach
2568	591.5	591.5	Di	schwach
2596	579.2	579.2	Di	stark
2604	575.8	575.4	Di	stark, zieml. $\lambda = 579.2 > 575.4$
2688	539.9	—	?	schwach, scharf begrenzt; wurde auch im Spectrum des Thorites von Brevig beobachtet
2698	535.6	536.3	X	schwach
2741	523.3	523.1	Er	stark
2747	521.6	521.5	Di	stark
2773	514.3	514.6	Di	schwach
2782	511.9	512.2	Di	sehr schwach
2864	488.8	—	?	fällt nicht mit der X-Linie $\lambda = 485.5$ zusammen, welche im Wöhleritmaterial nicht zu beobachten war
2887	482.5	482.0	Di	ziemlich stark
2911	477.0	477.7	Sm	schwach
2944	469.2	469.0	Di	stark
2975	462.1	462.3	Sm	äusserst schwach
3030	452.3	453—449	X	äusserst schwach
3068	445.6	445.1	Di	stark
3076	444.2	444.7	Di	sehr stark
3164	428.7	428.5	X	schwach, gleich $X_\lambda = 536.3$
3240	417.3	416.7	Sm	sehr schwach

Im Wöhlerit kommt ausser den in den Analysenangaben von Scheerer und Rammelsberg aufgeführten Elementen und ausser den in obigem Schema genannten seltenen Metalle ferner noch Uran vor, denn es konnten im Wöhleritspehtrum die Ur_{α}-, Ur_{β}-, Ur_{γ}-, Ur_{δ}- linien deutlich beobachtet werden. Dieselben sind jedoch in obigen Angaben ebenso wie in den Mittheilungen über die Thoritspectren eleminirt worden.

4. Cerit von Bastnäs.

Ein Material von seltenen Erden, welches aus dem Cerit von Bastnäs gewonnen worden war und die Didymerde im alten Sinne des Wortes enthielt, zeigte in Nitratlösung folgendes Absorptionsspectrum:

a) Cerit von Bastnäs: Didym und Samariummaterial.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Früher beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			
2353	729.0	728.3	Di	stark
2405	690.5	—	?	sehr schwach
2420	679.3	679.4	Di	ziemlich stark
2480	640.6	640.4	X	kaum merkbar
2505	626.1	626.1	Di	schwach; auflösbar in 2 feine Linien bei $\lambda = 623.4$ und $\lambda = 618.8$
2595	579.6	579.2	Di	äusserst stark
2604	575.8	575.4	Di	äusserst stark
2712	531.6	531.3	Di	schwach
2735	525.2	—	?	schwach
2747	521.6	521.5	Di	sehr stärk
2772	514.6	514.6	Di	schwach
2780	512.5	512.2	Di	schwach
2887	482.5	482.0	Di	stark
2911	477.0	477.7	Sm	schwach
2943	469.4	469.0	Di	stark; stärker als $\lambda = 482.0$
2970	463.2	463.2	Sm	sehr schwach
3076	444.2	444.7	Di	sehr stark
3135	434.0	—	?	sehr schwach
3163	428.9	428.5	X	schwach
3240	417.3	416.7	Sm	schwach

b) Vollkommen identisch mit obigem Absorptionsspectrum war dasjenige eines Didymmateriales, welches wir der Güte des Hrn. Prof. Cleve verdankten; auffällig war, dass im Materiale von Bastnäs, wie im Cleve'schen Materiale drei, wenn auch schwache Linien bei $\lambda = 690.5$, 525.2, 434.0 gefunden wurden, welche mit keinen bisher bekannten Absorptionslinien identificirt werden konnten. Die Auslegung, dass diese drei Linien bisher deshalb nicht beobachtet wurden, weil bei der Untersuchung vielleicht zu geringe Concentration oder Schichtendicke der Lösung angewandt wurde, ist unzulässig, denn

nach den in dieser Mittheilung enthaltenen Tabellen hatten wir Gelegenheit, Spectren zu beobachten, in denen andere sonst schwache Didymlinien ziemlich stark sichtbar waren, ohne dass die genannten drei Linien beobachtet werden konnten. Es findet sich also im Didymmateriale aus Cerit von Bastnäs, ebenso wie im Cleve'schen Didymmaterial ausser dem Sm, X und dem Didym im gewöhnlichem Sinne des Wortes in geringer Menge noch ein anderes Element, dessen Nitratlösung bei $\lambda = 690.5$, 525,2 und bei $\lambda = 434.0$ Absorptionsstreifen giebt; in anderen Mineralien konnten wir dieses Element bis jetzt nicht auffinden.

Ausser dem Didymmaterial verdanken wir dem Hrn. Prof. Cleve fernerhin noch ein

5. Samarium- und Praseodym-Material.

Das Samariummaterial rührte aus verschiedenen Mineralien her, enthielt ein $\overset{III}{Sm}$ vom Atomgewicht 150.0 und lieferte in salpetersaurer Lösung folgendes Absorptionsspectrum:

a) Samarium von Cleve.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Früher beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			
2595	579.6	579.2	Di	schwach
2604	575.8	575.4	Di	sehr schwach
2645	558.7	559—556	Sm	schwach
2725	528.1	530.0	Di	äusserst schwach
2749	521.0	521.5	Di	äusserst schwach
2825	500.4	501.5—497	Sm	ziemlich stark
2863	489.1	—	?	sehr schwach
2882—2920	483—475	486—472	Sm	äusserst stark
2970	463.3	466—460	Sm	sehr stark und scharf
3030	452.9	453—449	X	äusserst schwach
3080	443.5	444.7	Di	stark mit unscharf. Rande
3240	417.4	416.7	Sm	sehr stark
3300	409	409	Sm	schwach

Was das Praseodymmaterial anbetrifft, so war dasselbe ebenfalls aus verschiedenen Mineralien gewonnen worden und gab wie Auer v. Welsbach's Praseodym eine grünliche Nitratlösung. Das Spectrum derselben sei im Folgenden mitgetheilt:

b) Praseodym von Cleve.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Früher beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohr-trommel	Beobachtete Wellenlänge			
2353	729.0	728.3	Di	stark
2420	679.3	679.4	Di	kaum merkbar
2568	591.5	591.5	Di	schwach, breit
2595	579.6	579.2	Di	stark
2604	575.8	575.4	Di	ziemlich stark
2712	531.6	531.3	Di	kaum sichtbar
2747	521.6	521.5	Di	ziemlich stark und scharf
2780	512.5	512.2	Di	schwach, breit, nebelig
2887	482.5	482.0	Di	sehr scharf und intensiv, aber schmal
2943	469.4	469.0	Di	ziemlich stark
3076	444.2	444.7	Di	sehr stark

6. Fergusonit von Arendal und von Ytterby.

Wie vor Kurzem in diesen Berichten mitgetheilt[1]), waren bei Gelegenheit einer Arbeit »über die seltenen Erden und die Niobsänre des Fergusonites« ziemlich beträchtliche Mengen seltener Erden gewonnen worden. Das Material, welches aus 2 Kilo Fergusonit von Arendal stammte, wurde durch 12maliges Abtreiben der Nitrate in verschiedene Fractionen zerlegt, welche die Erden nach dem Grade ihrer Basicität geordnet enthielten. Den Nitratlösungen der zwölf Fractionen kommen sehr verschiedene Spectren zu und es ist von Interesse zu sehen, wie die relative Intensität der Absorptionsstreifen in den Spectren der einzelnen Fractionen schwankt; aus den folgenden Tabellen ist schon ersichtlich, dass mehrere bisher als chemische Elemente betrachtete Körper aus mehreren Componenten bestehen.

---

[1]) Gerhard Krüss und L. F. Nilson, diese Berichte XX, 1676.

a) Fergusonit von Arendal.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima: Stellung der Fernrohr-trommel	Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima: Beobachtete Wellenlänge	Früher beobachtete Wellen-länge	für	Intensität der Absorptionsstreifen in den Spectren der einzelnen Fractionen: Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V
2354	728.3	728.3	Di	stark	ziemlich stark	schwach	äusserst schwach	—
2382	707.5	708.2	Di	äusserst schwach	—	—	—	—
2415	683.2	684.0	Tm	—	—	—	—	—
2420	679.3	679.4	Di	sehr schwach	ziemlich schwach	schwach, nimmt zu an Stärke von Fraction I—III	schwach	sehr schwach
2456	654.2	654.7	Er	stärker	stark	stark	stark	ziemlich stark
2567	592.0	591.5	Di	äusserst schwach	äusserst schwach	—	—	—
2595	579.6	579.2	Di	sehr stark	stark	sehr schwach	—	—
2606	575.0	575.4	Di	stark	ziemlich schwach	äusserst schwach	—	—
2682	542.6	542.6	X	schwach	$\lambda = 536.3$ stärker als $\lambda = 542.6$; beide Streifen stärker als in Fraction I	$\lambda = 536.3$ ist stärker als $\lambda = 542.6$	$\lambda = 536.3$ ist stärk. als $\lambda = 542.6$, beide Streifen stärker als bei Fraction III	wie bei Fraction IV
2699	535.3	536.3	X	ziemlich stark				
2740	523.6	523.1	Er	stark	sehr stark	sehr stark	stark	mittelstark
2747	521.6	521.5	Di	stark, etwas schwäch. als $\lambda = 523.1$	stark	stark	mittelstark	schwach
2782	512.0	512.2	Di	schwach	sehr schwach	—	—	—
2872	485.9	485.5	X	ziemlich stark	stark	stark	stark	stark, stärk. a. $\lambda = 536.3$
2920	474.9	474.5	X	ebenso stark wie $\lambda = 536.3$	schwächer als $\lambda = 536.3$	ziemlich schwach	äusserst schwach	kaum sichtbar
2943	469.4	469.0	Di	äusserst schwach	kaum sichtbar	äusserst schwach	äusserst schwach	—
2974	462.3	463.2	Sm	sehr schwach	äusserst schwach	—	—	—
3030	452.3	453—449	X	sehr stark	sehr stark; stärkste Linie des ganzen Spectrums	wie in Fraction II	wie in Fraction II	wie in Fraction II
3074	444.6	444.7	Di	schwach	schwach	sehr schwach	sehr schwach	äusserst schwach
3165	428.5	428.5	X	ziemlich schwach	die schwächste von allen X-linien dieser Fractionen	sehr schwach	äusserst schwach	—
3240	417.3	416.7	Sm	sehr stark	stark	ziemlich stark	mittelstark	ziemlich schwach

Fergusonit von Arendal (Fortsetzung).

Früher beobachtete Wellenlänge	für	Intensität der Absorptionsstreifen in den Spectren der einzelnen Fractionen						
		Fraction VI	Fraction VII	Fraction VIII	Fraction IX	Fraction X	Fraction XI	Fraction XII
728.3	Di	—	—	—	—	—	—	—
708.2	Di	—	—	—	—	—	—	—
684.0	Tm	schwach	stärker als in Fraction VI	ziemlich stark	ziemlich stark	schwächer	schwach	kaum sichtbar
679.4	Di	—	—	—	—	—	—	—
654.7	Er	ziemlich schwach	zieml. schwach	wie Fraction VII	wie Fraction VII	schwächer	sehr schwach	—
591.5	Di	—	—	—	—	—	—	—
579.2	Di	—	—	—	—	—	—	—
575.4	Di	—	—	—	—	—	—	—
542.6	X	ziemlich schwach, $\lambda = 536.3$ etwas stärker als $\lambda = 542.6$	beide X-linien sind gleich stark	$\lambda = 542.6$ ist jetzt etwas stärker als $\lambda = 536.3$	$\lambda = 542.6$ im Verhältniss noch stärker als $\lambda = 536.3$; beide Linien schwach	sehr schwach	äuss. schwach	—
536.3	X					—	—	—
523.1	Er	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	zieml. schwach	schwach	sehr schwach	noch etwas stärker als die Tm-Linie dieser Fraction
521.5	Di	schwach	schwach	sehr schwach	sehr schwach	—	—	—
512.2	Di	—	—	—	—	—	—	—
485.5	X	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	schwächer	schwach	—
474.5	X	—	—	—	—	—	—	—
469.0	Di	—	—	—	—	—	—	—
463.2	Sm	—	—	—	—	—	—	—
453—449	X	stark; stärkste Linie im Spectrum	wie in Fraction VI	wie in Fraction VI	wie in Fraction VI	schwächer	schwaches, breites Band	—
444.7	Di	äusserst schwach	äusserst schwach	äusserst schwach	—	—	—	—
428.5	X	—	—	—	—	—	—	—
416.7	Sm	sehr schwach	sehr schwach	—	—	—	—	—

Die Erden, welche aus $1^1/_2$ Kilo Ferguosonit von Ytterby gewonnen waren, wurden nicht weiter durch fractionirtes Abtreiben der Nitrate zerlegt, sondern direct in salpetersaurer Lösung untersucht:

b) Ferguosonit von Ytterby.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Früher beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			
2353	729.0	728.3	Di	ziemlich stark
2420	679.4	679.4	Di	äusserst schwach
2456	654.2	654.7	Er	ziemlich stark
2480	640.6	640.4	X	ziemlich schwach
2505	626.1	626.1	Di	äusserst schwach
2567	592.0	591.5	Di	sehr schwach
2595	579.6	579.2	Di	sehr stark
2606	575.0	575.4	Di	stark
2682	542.6	542.6	X	ziemlich stark
2699	535.3	536.3	X	ebenso stark wie X-$\lambda = 542.6$
2705	533.6	—	?	schwach, aber scharf
2740	523.6	523.1	Er	sehr stark
2747	521.6	521.5	Di	stark
2782	512.1	512.2	Di	schwach
2872	485.9	485.5	X	stark
2920	474.9	474.5	X	sehr schwach
2943	469.4	469.0	Di	kaum merkbar
2974	462.3	463.2	Sm	sehr schwach
3023	452.6	453—449	X	äusserst stark; stärkste Linie des ganzen Spectrums
3076	444.2	444.7	Di	sehr schwach
3163	428.9	428.5	X	schwach
3240	417.3	416.7	Sm	stark

Im Spectrum des Ytterbyfergusonites finden sich mehrere Linien des Didyms und der Soret'schen Erde X, welche im Spectrum des Fergusonites von Arendal nicht beobachtet werden konnten. Andererseits fanden sich im Arendalsmateriale nicht unbeträchtliche Mengen von Thulium, dessen Gegenwart im Fergusonit von Ytterby nicht beobachtet wurde. Im Spectrum der Erden aus dem letzteren Minerale war ferner noch eine Linie bei $\lambda = 533.6$ zu sehen, welche ausserdem nur noch im Absorptionsspectrum der Euxeniterden von Hitterö gefunden wurde, jedoch mit keiner der bisher für die Nitrate der seltenen Erden charakteristischen Absorptionslinien identificirt werden konnte.

7. Euxenit von Hitterö und von Arendal.

Bei früheren Arbeiten über die Ytterbinerde, das Atomgewicht des Ytterbiums[1]) und über Scandium[2]) waren mehrere Kilo Erden aus Euxeniten von Hitterö und Arendal verarbeitet worden und wir unterzogen auch Diese einer genaueren spectralanalytischen Untersuchung. Die gemischten Nitrate waren nach der bekannten Methode partieller Zersetzung durch Erhitzen derselben zerlegt worden; jede in den folgenden Tabellen *) als Fraction oder Serie bezeichnete Nitratlösung resultirte aus 6—7 einzelnen Zersetzungen, so dass im Ganzen mehrere hundert Abtreibungen der Nitrate vorgenommen waren.

*) Siehe die beiden Tabellen auf Seite 2150—2151.

Im Anschluss hieran wurde noch ein holmiumreiches Material untersucht, welches beim Abtreiben der angeführten Fractionen 5—43 von Hitterö-Euxeniterden, sowie aus anderen holmiumreichen Materialien verschiedener Herkunft genommen worden war.

Holmiummaterial.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Früher beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			
2353	729.0	728.3	Di	ziemlich stark
2455	654.7	654.7	Er	schwach, breit
2480	640.6	640.4	X	stark
2682	542.6	542.6	X	fein und scharf
2688	539.0	—	?	schwach, aber scharf
2698	535.5	536.3	X	stark
2740	523.6	523.1	Er	schwach, scharf
2747	521.6	521.5	Di	schwach, breit
2872	485.9	485.5	X	stark
2887	482.5	482.0	Di	kaum sichtbar
2920	474.9	474.5	X	ziemlich stark
2943	469.4	469.0	Di	sehr schwach, aber scharf
3030	452.0	453—449	X	äusserst stark
3163	428.9	428.5	X	schwach
3240	417.3	416·7	Sm	sehr stark

Auch im Spectrum dieses Holmiummateriales konnte die bisher nicht identificirte Linie bei $\lambda = 539.0$ beobachtet werden, welche ausserdem nur noch bei Untersuchung des Thorites, wie des Wöhlerites von Brevig aufgefunden wurde (Fortsetzung auf Seite 2152).

[1]) L. F. Nilson, diese Berichte XII, 550; XIII, 1430.
[2]) L. F. Nilson, diese Berichte XII, 554.

a) Euxenit von Hitterö.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima: Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima: Beobachtete Wellenlänge	Früher beobachtete Wellenlänge	für	Intensität der Absorptionsstreifen in den Spectren der einzelnen Fractionen: Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V und VI	Fraction VII
2353	729.0	728.3	Di	stark	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich schwach
2413	684.4	684.0	Tm	schwach	schwach	schwach	schwach	schwach	schwach
2419	680.0	679.4	Di	stark	ziemlich schwach	schwach	sehr schwach	—	—
2456	654.2	654.7	Er	äusserst schwach	sehr schwach	sehr schwach	äusserst schwach	äusserst schwach	kaum sichtbar
2480	640.6	640.4	X	—	—	—	sehr schwach	schwach	schwach
2505	621.1	621.1	Di	schwach	sehr schwach	sehr schwach	—	—	—
2568	591.5	591.5	Di	ziemlich schwach	ziemlich schwach	schwach	äusserst schwach	—	—
2595	579.6	579.2	Di	sehr stark	sehr stark	sehr stark	stark	stark	schwach
2604	575.8	575.4	Di	sehr stark	stark	stark	schwach	schwach	sehr schwach
2682	542.6	542.6	X	äusserst schwach	äusserst schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	äusserst schwach
2698	535.5	536.3	X	ziemlich schwach	ziemlich schwach	schwach	schwach	sehr schwach	sehr schwach
2747	536.6	—	?	—	—	—	sehr schwach	schwach	ziemlich stark
2740	523.6	523.1	Er	äusserst stark	stark	stark	stark	stark	ziemlich stark
2747	521.6	521.5	Di	stark	ziemlich stark	ziemlich stark	schwach	schwach	sehr schwach
2780	512.5	512.2	Di	sehr stark	ziemlich stark	ziemlich schwach	schwach	sehr schwach	kaum sichtbar
2872	485.9	485.5	X	—	—	—	—	schwach	schwach
2887	482.5	482.0	Di	sehr stark	ziemlich stark	ziemlich schwach	schwach	sehr schwach	sehr schwach
2911	477.0	477.7	Sm	stark	ziemlich stark	ziemlich stark	schwach	sehr schwach	sehr schwach
2920	474.9	474.5	X	—	—	—	—	schwach	schwach
2943	469.4	469.0	Di	stark	ziemlich schwach	äusserst schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach
2974	462.3	463.2	Sm	stark	stark	stark	stark	stark	ziemlich stark
3030	452.0	453–449	X	—	—	stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark
3076	444.2	444.7	Di	sehr stark	stark	schwach	sehr schwach	—	—
3163	428.9	428.5	X	stark	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich schwach	schwach	schwach
3240	417.3	416.7	Sm	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	stark	ziemlich stark

Euxenit von Hitterö (Fortsetzung).

Früher beobachtete Wellenlänge	für	Intensität der Absorptionsstreifen in den Spectren der einzelnen Fractionen							
		Fraction VIII	Fraction IX	Fraction X und XI	Fraction XII—XVI	Fraction XVII—XXIV	Fraction XXV—XXVIII	Fraction XXIX-XXXIII	Fraction XXXIV—XLIII
728.3	Di	schwach	sehr schwach	—	—	—	—	—	—
684.0	Tm	schwach	schwach	sehr schwach	sehr schwach	—	—	—	—
679.4	Di	—	—	—	—	—	—	—	—
654.7	Er	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	äuss. schwach	äuss. schwach	äuss. schwach	äuss. schwach
640.4	X	zieml. stark	zieml. stark	zieml. stark	zieml. stark	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark
621.1	Di	—	—	—	—	—	—	—	—
591.5	Di	—	—	—	—	—	—	—	—
579.2	Di	schwach	—	—	—	—	—	—	—
575.4	Di	sehr schwach	—	—	—	—	—	—	—
542.6	X	äuss. schwach	äuss. schwach	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar
536.3	X	sehr schwach	sehr schwach	äuss. schwach	äuss. schwach	äuss. schwach	äuss. schwach	kaum sichtbar	kaum sichtbar
(533.6)	?	zieml. stark	zieml. stark	zieml. stark	zieml. stark; stärker als X-Linie $\lambda = 640.4$	stärker als $\lambda = 640.4$	stärker als $\lambda = 640.4$	stark	stark
523.1	Er	zieml. stark	zieml. stark	zieml. schwach	schwach	sehr schwach	sehr schwach	äuss. schwach	äuss. schwach
521.5	Di	—	—	—	—	—	—	—	—
512.2	Di	—	—	—	—	—	—	—	—
485.5	X	zieml. stark	zieml. stark	zieml. stark	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	stark	stark
482.0	Di	—	—	—	—	—	—	—	—
477.7	Sm	—	—	—	—	—	—	—	—
474.5	X	zieml. stark	zieml. stark	zieml. stark	schwächer als X-$\lambda = 485.5$	zieml. schwach	zieml. schwach	ziemlich stark; schwächer als X-$\lambda = 485.5$	schwächer als $\lambda = 485.5$
469.0	Di	äuss. schwach	äuss. schwach	äuss. schwach	äuss. schwach	sehr schwach	sehr schwach	äuss. schwach	äuss. schwach
463.2	Sm	schwach	kaum sichtbar	—	—	—	—	—	—
453–449	X	sehr stark	äusserst stark	äusserst stark	äusserst stark	äusserst stark	äusserst stark	äusserst stark	äusserst stark
444.7	Di	—	—	—	—	—	—	—	—
428.5	X	sehr schwach	sehr schwach	äuss. schwach	äuss. schwach	äuss. schwach	kaum sichtbar	kaum sichtbar	äuss. schwach
416.7	Sm	zieml. stark	zieml. schwach	schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach

b) Euxenit von Arendal.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Früher beobachtete Wellenlänge	für	Intensität der Absorptionsstreifen in den Spectren der einzelnen Fractionen					
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V	Fraction VI
2353	729.0	728.3	Di	stark	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	mittelstark
2394	716.4	—	?	—	—	—	—	—	—
2415	683.2	684.0	Tm	äusserst schwach	sehr schwach	schwach	schwach	schwach	zieml schwach
2419	680.0	679.4	Di	sehr schwach	äusserst schwach	—	—	—	—
2455	654.7	654.7	Er	ziemlich stark	stark	stark	stark	stark	stark
2480	640.6	640.4	X	—	—	—	—	—	—
2505	621.1	621.1	Di	schwach	äusserst schwach	—	—	—	—
2568	591.5	591.5	Di	ziemlich schwach	sehr schwach	äusserst schwach	—	—	—
2595	579.6	579.2	Di	sehr stark	stark	ziemlich stark	schwach	schwach	schwach
2604	575.8	575.4	Di	stark	ziemlich stark	schwach	sehr schwach	sehr schwach	äusserst schw.
2682	542.6	542.6	X	ziemlich stark	ziemlich stark	stark	stark	stark	stark
2698	535.5	536.3	X	ziemlich stark	ziemlich stark	stark	stark	stark	stark
2740	523.6	523.1	Er	stark	stark	stark	sehr stark	sehr stark	äusserst stark
2747	521.6	521.5	Di	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	zieml. schwach	sehr schwach	—
2780	512.5	512.2	Di	ziemlich schwach	schwach	—	—	—	—
2872	485.9	485.5	X	—	—	ziemlich schwach	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark
2887	482.5	482.0	Di	ziemlich stark	stark	ziemlich schwach	—	—	—
2920	474.9	474.5	X	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	zieml. schwach
2943	469.4	469.0	Di	—	—	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	schwach
2974	462.3	463.2	Sm	ziemlich schwach	sehr schwach	—	—	—	—
3028	452.6	453–449	X	sehr stark	{stärkste Linie dieser Fraction	sehr stark	äusserst stark	äusserst stark	äusserst stark
3076	444.2	444.7	Di	ziemlich stark	ziemlich schwach	schwach	schwach	schwach	schwach
3163	428.9	428.5	X	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	zieml. schwach	schwach	schwach
3240	417.3	416.7	Sm	stark	stark	stark	stark	stark	stark

b) **Euxenit von Arendal** (Fortsetzung).

Früher beobachtete Wellenlänge	für	Intensität der Absorptionsstreifen in den Spectren der einzelnen Fractionen							
		Fraction VII	Fraction VIII	Fraction IX	Fraction X	Fraction XI	Fraction XII	Fraction XIII	Fraction XIV
728.3	Di	mittelstark	zieml. schwach	zieml. schwach	schwach	sehr schwach	äusserst schw.	—	—
(716.4)	?	—	äusserst schw.	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	äusserst schw.	äusserst schw.	—
684.0	Tm	ziemlich stark	ziemlich stark	stark	stark; ebenso stark w. d. Er-linie $\lambda = 654.7$	stärker als $\lambda = 654.7$	stark	stark	stark
679.4	Di	—	—	—	—	—	—	—	—
654.7	Er	stark	stark	stark	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	zieml. schwach	schwach
640.4	X	äusserst schw.	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	äusserst schw.	äusserst schw.	äusserst schw.
621.1	Di	—	—	—	—	—	—	—	—
591.5	Di	—	—	—	—	—	—	—	—
579.2	Di	sehr schwach	—	—	—	—	—	—	—
575.4	Di	kaum merkbar	—	—	—	—	—	—	—
542.6	X	stark; stärker als d. X-linie $\lambda = 536.3$	stark	stark	stark	ziemlich stark	zieml. schwach	schwach	sehr schwach
536.3	X	ziemlich stark	zieml. schwach	schwach	schwach	sehr schwach	äusserst schw.	—	—
523.1	Er	sehr stark	stark	stark	stark	stark	stark	stark	stark
521.5	Di	—	—	—	—	—	—	—	—
512.2	Di	—	—	—	—	—	—	—	—
485.5	X	stark	stark = X $\lambda = 452.6$	sehr stark	zieml. stark; schwächer als $\lambda = 452.6$	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich stark
482.0	Di	—	—	—	—	—	—	—	—
474.5	X	zieml. schwach	schwach	sehr schwach	äusserst schw.	—	—	—	—
469.0	Di	schwach	schwach	sehr schwach	—	—	—	—	—
463.2	Sm	—	—	—	—	—	—	—	—
453–449	X	äusserst stark	äusserst stark	sehr stark	stärkste Linie	stark	recht stark	ziemlich stark	sehr schwach
444.7	Di	schwach	schwach	schwach	schwach	schwach	sehr schwach	äusserst schw.	—
428.5	X	sehr schwach	äusserst schw.	—	—	—	—	—	—
416.7	Sm	stark	ziemlich stark	schwach	äusserst schw.	—	—	—	—

Schliesslich sind für das Studium über die Componenten des Erbiums und des Thuliums noch die folgenden Messungen einiger Mutterlaugen von Interesse. Dieses sind syrupdicke Nitratlösungen, welche bei der Darstellung reiner Ytterbiumverbindungen durch Abtreiben der Nitrate theils aus den oben angeführten Euxeniten von Hitterö, theils aus anderen Materialien verschiedener Herkunft gewonnen worden waren.

c) Mutterlaugen, gewonnen bei Darstellung reiner Ytterbinerde.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Früher beob-achtete Wellen länge	für	Intensität der Absorptionsstreifen in den Spectren der einzelnen Serien					
Stellung der Fernrohr-trommel	Beobachtete Wellen-länge			Serie 41—46	Serie 47—53	Serie 54—60	Serie 61—62	Serie 63—65	Serie 66—67
2394	716.4	—	?	sehr schwach	äusserst schwach	—	—	—	—
2413	684.4	684.0	Tm	stark	stark	ziemlich schwach	sehr schwach	äusserst schw.	kaum sichtbar
2455	654.7	654.7	Er	äusserst schwach	äusserst schwach	kaum sichtbar	—	—	—
2682	542.6	542.6	X	kaum sichtbar	—	—	—	—	—
2740	523.6	523.1	Er	sehr schwach	kaum sichtbar	—	—	—	—
2872	485.9	485.5	X	äusserst schwach	—	—	—	—	—
2920	474.9	474.5	X	kaum sichtbar	—	—	—	—	—
2963	464.9	465.0	Tm	ziemlich stark	schwach, scharf	äusserst schwach	kaum sichtbar	—	—

II.

Wie in dem ersten Theile dieser Mittheilung erwähnt, drängte sich uns schon bei Untersuchung der Thoriterden die Vermuthung auf, dass Elemente wie Soret's X, das Thulium, ferner wie das jetzige Erbium keine einfachen chemischen Elemente seien. Im vorigen Jahrzehnt noch wurde die alte Erbinerde als das Oxyd eines einfachen Elementes betrachtet; jetzt wissen wir, dass diese Erbinerde aus sieben Erden, aus der Scandin-, Ytterbin-, Thulin-, Erbin-, Terbin-Erde, aus derjenigen, welche Soret mit X bezeichnete, und aus der Yttererde besteht.

Aus dem in dieser Abhandlung mitgetheilten reichen Beobachtungsmateriale glauben wir nun mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit zeigen zu können, dass auch diejenigen Erbinerden, deren Nitrate Absorptionsspectren geben, keine einfachen Körper, sondern Gemische von Oxyden verschiedener Elemente sind. Da dieses zunächst am deutlichsten ersichtlich ist, wenn wir das Auftreten, bezw. Fehlen der einzelnen Holmiumlinien in den untersuchten Spectren näher verfolgen, so sei zuerst berichtet:

1. Ueber die Componenten des Holmiums oder von Soret's Erde X.

Das Nitrat der Erde X von Soret oder das Holmiumnitrat, wie dasselbe von Cleve benannt wurde, giebt im gut sichtbaren Theile des Spectrums nach den Messungen Soret's folgende Absorptionslinien:

Holmiumspectrum nach Soret:

λ		λ	
753	faible	474.5	très faible et nébuleuse
640.4 536.3	très caractéristiques	453 à 449	
485.5		430	douteuse

Anstatt $\lambda = 430.0$ fand Lecoq de Boisbaudran[1]) $\lambda = 427.5$; Verfasser fanden fast ausnahmslos $\lambda = 428.5$, welchen Werth für diese Holmiumlinie wir deshalb stets in obige Tabellen einsetzten. Es ist diese Linie wiederholt früher auch als Absorptionslinie des Didyms bezeichnet und in Didymspectren aufgeführt worden; dieses ist dadurch veranlasst, dass sowohl das Didym als das Holmium, wie aus dieser Mittheilung ersichtlich, zusammengesetzte Körper sind und die einzelnen Componenten derselben nebeneinander vorkommen können. Wir bezeichnen diesen Streifen $\lambda = 428.5$, jedoch besser als einen dem X eigenen Streifen, denn derselbe findet sich immer vor, wenn man

---

1) Compt. rend. 102, 1005.

ein Holmiummaterial untersucht, welches nach mehreren Hundert Abtreibungen der gemischten Nitrate erhalten worden war, und welches sonst keinen der bisher mit Di bezeichneten Streifen aufweist. Ein derartiges Material ist vollständig frei von allen Didymerden.

Ferner beobachteten wir, dass bei $\lambda = 542.6$ fast immer ein Streifen sichtbar war, sowie sonst im Spectrum Holmiumlinien zu erkennen waren. $\lambda = 542.6$ wurde im Thorit von Arendal, in den Fergusoniten von Ytterby und Arendal, in Euxeniten verschiedener Fundorte und Mutterlaugen aus verschiedenen Mineralien gefunden. Der Körper, welchem diese Linie zukommt, folgte immer mit in die Fractionen, in welchen sich das Holmium anreicherte, weshalb wir auch diesen Streifen, wie die anderen Holmiumlinien einstweilen noch mit dem Zeichen X belegen wollen.

Nun theilte Lecoq de Boisbaudran[1]) im vorigen Jahre mit, dass er durch mehrere hundertmalige Fractionirung eines Holmiummateriales durch Ammoniak und Kaliumsulfat das Holmium oder Soret's X in zwei Elemente zerlegen konnte, in das eigentliche Holmium und das Dysprosium. Das Spectrum dieses Holmiumnitrates zeigte die Streifen $\lambda = 640.4$ und 536.3 sehr stark und liess die anderen X-Linien nur schwach erkennen, während das Dysprosiumnitrat die anderen Streifen des Holmiumspectrums deutlicher aufwies. Er bezeichnet die Streifen des Dysprosiumspectrums nach Reihenfolge ihrer Intensitäten mit

Dy_α	$\lambda = 451.5$
Dy_β	$\lambda = 475.0$
Dy_γ	$\lambda = 756.5$
Dy_δ	$\lambda = 427.5$

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich, ist das Holmium in der That kein einheitlicher Körper, jedoch besteht dasselbe aus mehr als zwei Componenten; Lecoq de Boisbaudran's Holmium, wie das Dysprosium desselben sind ebenfalls noch zusammengesetzte Körper.

Betrachten wir zunächst das Spectrum der aus dem Thorit von Brevig gewonnenen Erden, so ist ersichtlich, dass von allen X-Linien nur jene bei $\lambda = 428.5$ stark zu beobachten war, während $\lambda = 640.4$ und 485.5 nur sehr schwach auftraten. $\lambda = 428.5$ ist die viert schwächste Linie des Dysprosiumspectrums und von Lecoq de Boisbaudran mit Dy_δ bezeichnet. Ist Dysprosiumnitrat das Nitrat eines einheitlichen Körpers, so müssen, falls Dy_δ stark sichtbar, wie es im Brevigthoritspectrum der Fall ist, auch Dy_γ, Dy_β und Dy_α um so stärker im Spectrum zu erkennen sein. Dieses war jedoch nicht der

[1]) Compt. rend. 102, 1004.

Fall; es konnten weder bei $\lambda = 451.5$, noch bei 475.0 oder 756.5 X-Linien beobachtet werden. Das sogenannte Dysprosium besteht also zum Mindesten aus zwei Körpern, von denen dem Einen in Nitratlösung nur der Streifen bei $\lambda = 428.5$ zukommt, während der andere die Absorption bei $\lambda = 451.5$, 475.0 und 756.5 erzeugt. Da am Brevigthoritmateriale diese Linien nicht beobachtet wurden, so kommt dieser Theil von Lecoq de Boisbaudran's Dysprosium in diesem Minerale überhaupt nicht vor. Ebenso wurde in einem aus Cerit von Bastnäs gewonnenem Didym-Materiale von allen dem Dy eigenen Linien nur $Dy_\delta = 428.5$ beobachtet. Also auch hier hat die Natur schon die Absonderung des einen Theiles von Lecoq de Boisbaudran's Dysprosium vorgenommen, dessen Gegenwart in dem Gemisch, welches man Soret's Erde X benannte, Veranlassung zum Auftreten der Absorptionslinie bei $\lambda = 428.5$ im Holmiumspectrum war.

Ferner war Lecoq de Boisbaudran's Dy_β-Linie bei $\lambda = 475.0$ in dem Materiale, welches aus den Lösungen der Arendalthoriterden durch Kaliumsulfat ausgefällt war, sowie in den zuletzt aufgeführten »Mutterlaugen, gewonnen bei der Darstellung reiner Ytterbinerde« Serie 41—46 zu beobachten, ohne dass die Dy_α-Linie, welche doch stärker auftreten sollte, falls Dy_α und Dy_β einem einheitlichen Körper angehören, gesehen werden konnte. Dass $\lambda = 475.0$ und 451.5 verschiedenen Körpern angehören, geht ferner daraus hervor, dass in den Spectren der aus Euxenit von Arendal erhaltenen Fractionen von Fraction V bis X $\lambda = 474.5$ schnell an Intensität abnimmt und zuletzt ganz verschwindet, während $\lambda = 453 - 449$ (Dy_α) ungeschwächt äusserst stark, als die stärkste Linie des ganzen Spectrums beobachtet werden konnte. $\lambda = 474.5$ gehört einem Nitrat an, welches, wie aus den Fractionirversuchen hervorgeht, ein Oxyd geringerer Basicität enthält, als jenes Nitrat, welchem $\lambda = 451.5$ zukommt. Letzteres scheint vollständig von Ersterem gesondert in relativ ziemlich grossen Mengen in Fraction XI, XII und XIII aus Euxenit von Arendal vorzukommen. Lecoq de Boisbaudran's Dy_α-, Dy_β- und Dy_δ-Linien gehören also drei verschiedenen Elementen an: Den Beziehungen der Dy_γ-Linie bei $\lambda = 756.5$ wurde bisher noch nicht weiter nachgeforscht, da zumeist bei künstlicher Beleuchtung (Lampenlicht) gearbeitet wurde.

Was die X-Linie bei $\lambda = 485.5$ anbetrifft, so wurde dieselbe, wenn auch schwach, so doch sicher im Spectrum des Brevigthorites, wie auch in denjenigen der bei der Ytterbinerdebereitung gewonnenen Mutterlaugen beobachtet, ohne dass die X- (oder Dy)-Linien bei $\lambda = 474.5$ und 451.5, bezw. bei $\lambda = 451.5$ und 428.5 gesehen werden konnten; auch die X-Linien $\lambda = 542.6$ und 536.3 waren im Brevigthoritspectrum unsichtbar, trotzdem $\lambda = 485.5$ beobachtet wurde. Wenn man schliesslich hinzunimmt, dass in den Fractionen VI bis IX

des Fergusonites von Arendal λ = 485.5 ziemlich stark auftrat, ohne dass λ = 640.4, 474.5 und 428.5 sichtbar waren, so ergiebt sich hieraus, dass das Auftreten dieser X-Linie durchaus nicht von demjenigen irgend einer anderen X-Linie begleitet sein muss, und dass derjenige Körper, dessen Vorhandensein die Entstehung der Linie λ = 485.5 veranlasst, in den verschiedenen Mineralien und den untersuchten Fractionen zum Theil von den anderen Componenten der Erde X von Soret getrennt vorfindet.

In Bezug auf das Holmium, im engeren Sinne des Wortes, so liefert das Nitrat desselben nach Lecoq de Boisbaudran[1]) vornehmlich nur zwei Streifen bei λ = 640.4 und 536.3. Auch dieses eigentliche Holmium muss zum Mindesten aus zwei Elementen bestehen, denn λ = 640.4 wurde in den Spectren des Thorites von Brevig, wie des Cerites von Bastnäs sicher, wenn auch schwach beobachtet, ohne dass λ = 536.3 vorhanden war; andererseits war in den Spectren der Yttererden aus Thorit von Arendal, in demjenigen des Wöhlerites, Fergusonites von Arendal in den ersten Fractionen aus Euxenit von Arendal die Linie λ = 536.3 zum Theil sogar stark sichtbar, ohne dass bei λ = 640.4 die geringste Andeutung für die Anwesenheit des λ = 640.4 entsprechenden Elementes in diesen Mineralien, bezw. Fractionen sich gezeigt hätte.

Schliesslich ergiebt sich noch, dass die X-Linie bei λ = 542.6 beobachtet wurde, ohne dass:

λ = 428.5 (siehe: Fergusonit von Arendal, Fraction V bis XI und Mutterlangen von Ytterbinerdebereitung, Serie 41—46),
λ = 453—449 (siehe: Euxenit ron Hitterö, Fraction I und II und Mutterlaugen von Ytterbinerdebereitung, Serie 41—46),
λ = 474.5 (siehe: Fergusonit von Arendal, Fraction VI bis XI),
λ = 485.5 (siehe: Yttererden aus Thorit von Arendal, Euxenit von Hitterö, Fraction I bis IV, Euxenit von Arendal, Fraction I und II),
λ = 536.3 (siehe: Fergusonit von Arendal, Fraction X und XI, Euxenit von Arendal, Fraction XIII und XIV und Mutterlaugen von Ytterbinerdebereitung, Serie 41—46),
λ = 640.4 (siehe: Yttererden aus Thorit von Arendal, Fergusonit und einige Fractionen des Euxenites von Arendal, Mutterlaugen von der Ytterbinerdebereitung, Serie 41—46),

in den aufgeführten Fällen zu gleicher Zeit im Spectrum sichtbar waren. Tritt die Linie λ = 542.6 wie zum Beispiel in den Fractionen des Euxenites von Hitterö oder wie im Spectrum des Holmiummateriales in der That zusammen mit allen anderen X-Linien auf, so erscheint sie im Verhältniss zu diesen immer sehr schwach.

---

[1]) loc. cit.

Umsomehr müssten die anderen X-Linien, oder eine derselben auch stets sichtbar sein beim Auftreten von $\lambda = 542.6$, falls diese Linie zugleich mit einer anderen X-Linie durch die Absorption eines einheitlichen Körpers veranlasst würde. Da dieses jedoch nicht der Fall ist, das Auftreten von $\lambda = 542.6$ nach den oben angeführten Beispielen an die Sichtbarkeit keiner der anderen X-Linien gebunden ist, so müssen wir auch diese dem Nitrate eines besonderen Elementes zuschreiben, welches mit den anderen Componenten des Holmiums die gemeinsame Eigenschaft besitzt, dass auch das Nitrat dieses Körpers im Absorptionsspectrum nur eine Linie besitzt.

Was die Benennung der einzelnen Theile von Soret's Erde X anbetrifft, so nehmen wir davon Abstand, dieselben mit besonderen Namen zu belegen, sondern möchten sie bis auf weiteres auf andere Weise kennzeichnen. Den Namen »Dysprosium« lassen wir fallen, weil er nur einen zusammengesetzten Körper bezeichnete, aus gleichen Gründen »Holmium«, und zwar umsomehr noch, weil einerseits Cleve diesen Namen dem Gesammtkörper von Soret's X, später Lecoq de Boisbaudran nur dem einen Theile desselben verlieh. Die frühzeitige Benennung von Körpern, deren weitere Zerlegung nicht ausgeschlossen ist, mit Elementennamen kann mit der Zeit zu leicht zu Verwirrungen in der Bezeichnung seltener Elemente Anlass geben.

Deshalb möchten wir dem Beispiele Marignac's folgen, welcher bei Auffindung seines Y_α sagte: »Je ne juge pas nécessaire de donner encore un nom à cette nouvelle terre; il en sera temps lorsqu'on sera certain de l'avoir à l'état de pureté, et que l'on aura réussi à la préparer en quantité suffisante pour faire une étude un peu complète de ses sels«[1]). Demgemäss schlagen wir vor, die ursprüngliche Bezeichnung X für die Soret'sche Erde beizubehalten und in folgender Weise die einzelnen Componenten derselben zu kennzeichnen:

Zeichen des Elementes	Charakteristische Linie im Absorptionsspektrum seiner Nitratlösung λ
X_α	640.4
X_β	542.6
X_γ	536.3
X_δ	485.5
X_ε	474.5
X_ζ	451.5
X_η	428.5.

[1]) Bibliothèque universelle III, 3, 18.

In der Natur kommen vor im:

Minerale	die Elemente
Thorit von Brevig	X_α, X_δ, X_η.
Thorit von Arendal	X_β, X_γ, X_ε, X_ζ, X_η.
Wöhlerit von Brevig	X_γ, X_ζ, X_η.
Cerit von Bastnäs	X_α, X_η.
Fergusonit von Arendal	X_β, X_γ, X_δ, X_ε, X_ζ, X_η.
Fergonit von Ytterby und Euxenite von Hitterö und Arendal . . .	X_α, X_β, X_γ, X_δ, X_ε, X_ζ, X_η.

2. Ueber die Componenten des Erbiums.

Nachdem wir seit ungefähr zehn Jahren wissen, dass die Erbinerde im alten Sinne des Wortes ein complexer Körper ist, bezeichnet man mit Erbinerde, bezw. Erbium jetzt jenen Körper, dessen Nitratlösung, ausser einer grösseren Anzahl hauptsächlich im Violett und Ultraviolett liegenden Absorptionsstreifen, im sichtbaren Theile des Spectrums vornehmlich zwei Linien giebt: Er_α bei $\lambda = 523.1$ und Er_β bei $\lambda = 654.7$. $\lambda = 523.1$ wurde nach den bisherigen Angaben immer als ein etwas intensiverer Absorptionsstreifen als $\lambda = 654.7$ beobachtet; daher die Bezeichnung mit Er_α und Er_β. Im Folgenden sei nun eine kurze Zusammenstellung gegeben, mit welchen relativen Intensitäten diese beiden Erbiumlinien in den Spectren der untersuchten Mineralien bezw. ihrer Fractionen auftraten:

	Im Spectrum der Erden aus		wurden die relativen Intensitäten der Erbiumstreifen beobachtet für	
			$\lambda = 654.7$	$\lambda = 523.1$
1.	Thorit v. Arendal, Yttererden		ziemlich stark	stark
2.	Wöhlerit von Brevig . . .		ziemlich stark	stark
3.	Fergusonit von Arendal	Fract. II und III	stark	sehr stark
		» VI, VII, VIII	ziemlich schwach	ziemlich stark
		» XII . . .	—	sehr schwach
4.	Euxenit von Arendal	Fract. I . . .	ziemlich stark	stark
		» IV bis VII	stark	sehr stark
		» X bis XII	ziemlich stark	stark
5.	Holmiummaterial		schwach	schwach
6.	Thorit von Brevig		schwach	stark
7.	Fergusonit von Ytterby . .		ziemlich stark	sehr stark
8.	Euxenit von Hitterö	Fract. I	äusserst schwach	äusserst stark
		» II bis VI .	äusserst schwach	stark
		» VII bis XLIII	äusserst schwach	von »ziemlich stark« abnehmend bis »äusserst schwach«.
9.	Mutterlaugen v. d. Ytterbinerdebereitung, Serie 54—60		sehr schwach sichtbar	—

Aus Nummer 1—4 dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die relativen Intensitäten der beiden Erbiumstreifen in vielen Fällen ebenso beobachtet wurde, wie dieses bisher von anderen Autoren angegeben ist, indem $\lambda = 523.1$ immer etwas stärker als $\lambda = 654.7$ auftrat. Auffällig ist jedoch, dass einerseits bei Untersuchung des Holmiummateriales beide Streifen ungefähr gleich hell zu sehen waren, noch auffälliger ferner, dass in den Spectren des Thorites von Brevig, Fergusonites von Ytterby und Euxenites von Hitterö die Differenz zwischen den Intensitäten der beiden Erbiumstreifen viel grösser ist als in den Spektren der zuerst aufgeführten Mineralien. Wenn in den Spectren der Fractionen IV bis VII des Euxenites von Arendal $\lambda = 523.1$ stehr stark und $\lambda = 654.7$ stark erscheint, so müsste im Spectrum der Fraction I aus Euxenit von Hitterö, in welcher $\lambda = 523.1$ »äusserst stark« sichtbar ist, auch $\lambda = 654.7$ stark, oder sehr stark zu erkennen sein, falls wir im Erbiumnitrat, welches die Linien $\lambda = 654.7$ und 523.1 liefert, das Nitrat eines einheitlichen Körpers, eines chemischen Elementes vor uns haben. Dieses ist nun in der That nicht der Fall, denn $\lambda = 654.7$ tritt in Fraction I aus Hitteröeuxenit nicht stark, sondern nur äusserst schwach auf. Wir dürfen das Erbium deshalb aus zum mindesten zwei Elementen zusammengesetzt annehmen; das Nitrat des einen liefert im Spectrum den Streifen $\lambda = 654.7$, dasjenige des anderen die Linie bei $\lambda = 523.1$. Ersteren Körper benennen wir bis auf weiteres analog der Bezeichnung der Holmiumcomponenten: Er_α ($\lambda = 654.7$), den anderen Bestandtheil des Erbiums: Er_β ($\lambda = 523.1$).

Das Oxyd von Er_α verhält sich beim fractionirten Abtreiben der Nitrate anders als jenes von Er_β. Aus der Gesammtmenge der Erden aus Hitteröeuxenit gingen in die Fractionen I bis XLIII immer ziemlich gleiche, sehr geringe Mengen von Er_α über, denn es war in den Spectren aller Fractionen $\lambda = 654.7$ nur sehr schwach zu erkennen. Er_β war gemäss der Intensität von $\lambda = 523.1$ in diesen Spectren in Fraction I bis VI in verhältnissmässig grossen Mengen, in den letzten Hitteröeuxenitfractionen hingegen nur in sehr geringen Quantitäten zugegen. Dieses verschiedenartige Auftreten der beiden Streifen des bisherigen Erbiums in den Spektren dieser Euxenitfractionen scheint schon anzudeuten, dass sie nicht demselben Elemente angehören können. Noch weitere Belege für diese Ansicht lassen sich leicht bei Durchsicht des oben veröffentlichten Beobachtungsmateriales auffinden.

3. Ueber die Componenten des Thuliums.

Cleve[1]) benannte im Jahre 1879, die stärkste Base aller, ein Absorptionsspectrum gebender Erbinerden: Thulinerde. Vermöge seiner Basicität geht dieses Oxyd selbst nach mehreren Hunderten vorsichtiger

[1]) Compt. rend. 89, 1879.

Abtreibungen gemischter Erdnitrate als Nitrat noch in Lösung, und reichert sich so zusammen mit Ytterbium in den Mutterlaugen an. Thulium frei von Ytterbium zu erhalten, gelang bisher nicht, jedoch stellte Thalèn[1]) unter Eleminirung der Ytterbiumlinien das Funkenspectrum des Thuliums fest. Das Thuliumoxyd giebt ferner in einer Flamme zum Glühen gebracht, ohne dass es verdampft, ein discontinuirliches Spectrum mit zwei Banden bei $\lambda = 684.0$ und $\lambda = 476.0$; schliesslich zeigen die Thuliumsalze nach Thalèn[2]) im durchgehenden Lichte zwei Absorptionsstreifen bei $\lambda = 684.0$ und $\lambda = 465.0$. Ersterer wurde mit grösserer Intensität gesehen als die Linie $\lambda = 465.0$. Wir wollen im Folgenden die Intensitäten der beiden Thuliumlinien in den von uns beobachteten Fällen mittheilen.

	Im Spectrum der Erdnitrate aus	wurden die relativen Intensitäten der Thuliumlinien beobachtet für $\lambda = 684.0$	$\lambda = 465.0$
1.	Thorit von Brevig	äusserst schwach	—
2.	Euxenit von Hitterö, Fraction I bis IX	schwach	—
3.	Euxenit von Arendal, Fraction III, IV u. V	schwach bis zieml. schwach	—
4.	Euxenit von Arendal, » VIII	ziemlich stark	—
5.	Euxenit von Arendal, » IX bis XIV	stark	—
6.	Mutterlaugen von der Ytterbinerdebereitung, Serie 41 bis 46	stark	ziemlich stark
7.	Mutterlaugen von der Ytterbinerdebereitung, » 47 bis 53	stark	schwach
8.	Mutterlaugen von der Ytterbinerdebereitung, » 54 bis 60	ziemlich schwach	äusserst schwach
9.	Fergusonit von Arendal, Fraction VIII und IX. . . .	ziemlich stark	—!
10.	Thorit v. Arendal, Yttererden	ziemlich stark	—!

In den Fällen 1, 2, 3, 6, 7 und 8 dieser Tabelle war $\lambda = 684.0$ immer etwas stärker sichtbar als $\lambda = 465.0$ oder es konnte letztere Linie kaum mehr oder nicht mehr beobachtet werden, falls erstere schwächer auftrat. Die Beobachtung dieser Spectren lässt noch keine Zweifel an der Einheit des Thuliums aufkommen. Solche stellen sich jedoch ein, wenn wir die Resultate der Untersuchung des Arendaleuxenites mit denjenigen der bei der Ytterbinerdebereitung gewonnenen Mutterlaugen vergleichen.

Fraction VIII bis XIV des Euxenitmateriales lassen $\lambda = 465.0$ gar nicht erscheinen, während zugleich $\lambda = 684.0$ ziemlich stark oder

[1]) Compt. rend. 91, 1880.

[2]) loc. cit.

stark zu sehen war. Gleich stark erschien letztere Linie in den Mutterlaugen, Serie 41 bis 46 und doch wurde $\lambda = 465.0$ hier ziemlich stark beobachtet.

Das relatitative Verhältniss der Absorptionen in den beiden Thuliumstreifen ist also in diesen beiden Fällen nicht das gleiche; dieses müsste der Fall sein, falls Thulium ein einheitlicher Körper, ein chemisches Element ist. Das dasselbe zum Mindesten aus zwei Elementen besteht, geht ferner aus einem Vergleich der Spectren der Mutterlaugen, Serie 54—60, mit denjenigen der Fraction VIII und IX von Fergusonit von Arendal und der Yttererdefraction aus Thorit von Arendal hervor. In den Mutterlaugen ist, trotzdem $\lambda = 684.0$ ziemlich schwach auftritt, $\lambda = 465.0$ deutlich erkennbar. Um so stärker müsste letztere Linie in den Spectren des Fergusonit-, oder Thoritmateriales von Arendal sichtbar sein, da in ihnen $\lambda = 684.0$ nicht nur ziemlich schwach, sondern sogar ziemlich stark zu erkennen ist. Der Körper, dessen Nitrat ein Absorptionsspectren mit der Linie $\lambda = 465.0$ besitzt, scheint im Fergusonit nnd Thorit von Arendal gar nicht vorzukommen.

In Bezug auf die Bezeichnung der Componenten des Thuliums schlagen wir bis auf Weiteres vor mit

Tm_α jenes Element zu bezeichnen, dessen Nitratlösung im Spectrum den Streifen $\lambda = 684.0$ erzeugt, während

Tm_β die Linie $\lambda = 465.0$ unter gleichen Bedingungen zukommt.

4. Ueber die Componenten des Didyms.

Vor zwei Jahren zerlegte Auer von Welsbach[1]) das Didym durch fractionirte Krystallisation der Ammoniumdoppelnitrate aus stark salpetersaurer Lösung in zwei Bestandtheile, die er Praseodym und und Neodym benannte. »Die Absorptionsspectren der Verbindungen dieser Elemente sind Theile des für das Didym bisher als charakteristisch geltenden Absorptionsspectrums. Werden diese Elemente in gewissem Percentsatz vereinigt, so tritt sowohl die Farbe der Lösung, wie das ursprüngliche Spectrum des Didyms unverändert wieder auf.«

Hierdurch, sowie durch die Untersuchungen von Cleve ist unzweifelhaft erwiesen, dass das Didym ein zusammengesetzter Körper ist. Leider war es uns unmöglich aus der Auer'schen Abhandlung, deren Resultate sich auch auf spectroskopische Untersuchungen der verschiedenen Fractionen stützen, in dieser Hinsicht Näheres über die Bestandtheile des Didyms zu ersehen. Allerdings sind der Abhandlung schön ausgeführte Zeichnungen der einzelnen Spectren beigefügt; da in

[1]) l. c. Monatshefte der Chemie VI, 477.

diesen jedoch die Lage der einzelnen Linien nur in Bezug auf eine willkürliche Scala angegeben ist, und Hilfswerthe zur Reduction auf Wellenlängen nicht mitgetheilt sind, so haben diese Mittheilungen fast ausschliesslich nur für den Autor jener Abhandlung Interesse.

Aus Folgendem ist ersichtlich, dass das Didym aus mehr als zwei Componenten besteht. Da das Spectrum des Didymnitrates aus einer ziemlich grossen Anzahl von Linien besteht, so ist auch das Studium, welches darauf gerichtet ist, aus der Beschaffenheit der Didymspectren in den verschiedenen Mineralien und Fractionen die Anzahl der Componenten des Didyms zu folgern, ein mühsameres. Um dasselbe zu erleichtern, nehmen wir zunächst davon Abstand, die Zugehörigkeit mehrerer Linien, welche überall nur schwach oder sehr schwach zu sehen waren, zu anderen Didymlinien festzustellen. Was die relative Intensität der stärker sichtbaren Absorptionsstreifen anbetrifft, so trägt es hier wegen der grösseren Anzahl der Linien zur besseren Uebersicht bei, wenn wir die in obigen Tabellen durch Worte ausgedrückten relativen Intensitäten durch Zahlenwerthe ersetzen. Es sei

1 = sehr stark,
2 = stark,
3 = ziemlich stark,
4 = ziemlich schwach,
5 = schwach und
6 = sehr schwach.

(Siehe Tabelle auf Seite 2165)

Vergleicht man die Intensitäten zunächst immer einer der Didymlinien in den verschiedenen beobachteten Fällen mit den Intensitäten aller anderen Linien in den entsprechenden Fällen, so sieht man dass die relativen Intensitäten fast aller Didymlinien in den verschiedenen Spectren wechselnde sind.

Die Intensitäten von $\lambda = 728.3 : \lambda = 679.4$ verhalten sich im Euxenit (Hitterö)- Spectrum, Fraction I, wie 2 : 2, im Holmiummaterial jedoch wie 3 : —. $\lambda = 728.3$ und $\lambda = 679.4$ können deshalb nicht demselben Körper angehören; derjenige, dessen Nitrat $\lambda = 679.4$ erzeugt, kommt im Holmiummateriale nicht vor. Bei analogem Vergleich der Intensitäten der anderen Linien mit denjenigen von $\lambda = 728.3$ in den verschiedenen Fällen ergiebt sich, dass $\lambda = 728.3$ mit keiner der anderen Didymlinien zusammen einem einheitlichen Körper angehört, dass ihre Gegenwart im Spectrum immer die Anwesenheit eines besonderen Elementes in der untersuchten Substanz andeutet.

Vergleicht man nun die Intensitäten der anderen Streifen mit denjenigen aller anderen aufgeführten Didymlinien, so kann man nach Durchsicht obiger Tabelle zu der Ansicht kommen, dass höchstens $\lambda = 679.4$ und $\lambda = 512.2$, sowie $\lambda = 579.2$ und $\lambda = 575.4$ zusammen-

In den Spectren vom	besitzen die angegebenen Didymlinien folgende relative Intensitäten gemäss den Intensitätswerthen									
	λ=728.3	λ=679.4	λ=579.2	λ=575.4	λ=521.5	λ=512.2	λ=482.0	λ=469.0	λ=445.1	λ=444.7
Thorit von Brevig . .	3	5	4	5	6	5	6	4	1	1
Thorit von Arendal, K_2SO_4 Niederschlag . . .	1	5	1	1	2	5	2	2	2	2
Wöhlerit von Brevig .	2	5	2	3	2	6	3	2	2	1
Cerit von Bastnäs . .	2	3	1	1	1	5	2	2	—	1
Samariummaterial . .	—	—	5	6	6	—	—	—	—	2
Praseodymmaterial . .	2	6	2	3	3	5	4	3	—	1
Fergusonit von Arendal, Fraction I	2	6	1	2	2	5	—	6	—	5
Fergusonit von Ytterby	3	6	1	2	2	5	—	6	—	6
Euxenit von Hitterö, Fraction I	2	2	1	1	2	1	1	2	—	1
Holmiummaterial . . .	3	—	—	—	5	—	6	6	—	—
Euxenit von Arendal, Fraction I	2	6	1	2	3	4	3	—	—	3

gehören; alle anderen Didymlinien müssen durch die Lichtabsorption von Nitraten verschiedener Elemente entstanden sein, denn das Verhältnis ihrer Intensitäten ist ein sehr wechselndes. Es würde zu weit führen alle relativen Intensitäten der einzelnen Linien hier noch ausführlicher zu besprechen; aus obiger Tabelle ist das wechselnde Verhältniss derselben zur Genüge ersichtlich.

Was die Linien $\lambda = 679.4$, 512.2, 579.2, und 575.4 anbetrifft, so ersieht man aus den oben ausführlich mitgetheilten Aufzeichnungen über die verschiedenen Spectren, dass das Verhältnis der Intensitäten von $\lambda = 579.2$ und $\lambda = 575.4$ immer das gleiche ist. $\lambda = 575.4$ ist immer zu sehen, wo die Linie $\lambda = 579.2$ auftritt und zwar ist diese immer etwas stärker sichtbar, als jene. Wir haben deshalb keinen Grund daran zu zweifeln, dass $\lambda = 579.2$ und 575.4 durch die Absorption des Nitrates eines einheitlichen Körpers hervorgerufen werden.

In Bezug auf die eventuelle Zusammengehörigkeit von $\lambda = 679.4$ und 512.2 verweisen wir auf die Spectren der ersten Fractionen des Arendalfergusonites; $\lambda = 679.4$ nimmt von Fraction I—III an Stärke zu, während $\lambda = 512.2$ von Fraction I zu II schnell an Intensität abfällt. Die Oxyde, deren Nitratlösung $\lambda = 679.4$ und 512.2 erzeugen, verhalten sich also beim Abtreiben ihrer Nitrate verschieden. Hiernach erscheint es nicht möglich, die Linien $\lambda = 679.4$ und $\lambda = 512.2$ ein und demselben Element zuschreiben zu dürfen.

Zu Ende des vorigen Jahrzehntes haben wir das »alte« Didym zerfallen sehen in das Samarium und das eigentliche Didym und aus Obigem scheint hervorzugehen, dass auch dieses Didym aller Wahrscheinlichkeit nach aus nicht weniger als neun Elementen besteht. Zugleich ist ersichtlich, dass Auer v. Welsbach's Neodym und Praseodym zusammengesetzte Körper sind; ferner hat es nach den Zeichnungen der Spectren der Auer'schen Componenten des Didyms den Anschein, als ob in Auer's Didymmaterial noch jener Körper enthalten gewesen wäre, welchen wir aber mit X_η bezeichnet haben.

Hiernach sind wir auch genöthigt, die Bezeichnungen Neodym und Praseodym fallen zu lassen[1]), und bezeichnen der Einheit der Nomenclatur wegen die Componenten des Didyms durch das Zeichen Di mit angehängten Indices des griechischen Alphabetes:

Zeichen des Elementes	Charakteristische Linien im Absorptionsspectrum seiner Nitratlösung λ
Di_α	728.3
Di_β	679.4
Di_γ	579.2 und 575.4
Di_δ	521.5

[1]) Was bedeutet »dym«?

Zeichen des Elementes	Charakteristische Linie im Absorptionsspektrum seiner Nitratlösung λ
Di_ε	512.2
Di_ζ	482.0
Di_η	469.0
Di_ϑ	445.1
Di_ι	444.7

Was die Zugehörigkeit der bei $\lambda = 708.2$, $= 626.1$, $= 591.5$, $= 531.3$, $= 530.0$, $= 514.6$ beobachteten Didymlinien anbetrifft, so konnte dieselbe bis jetzt noch nicht festgestellt werden, da diese Streifen fast immer nur sehr schwach auftraten. Wir schlagen deshalb vor, diese Linien wie bisher mit dem allgemeinen Zeichen »Di« zu belegen.

Schliesslich möchten wir noch daran erinnern, dass bei Untersuchung eines Didymmateriales aus Cerit von Bastnäs, sowie von Cleve's Didym[1]) sich die Existenz eines Körpers herausgestellt hatte, welcher mit keiner der anderen Componenten des Didyms identisch ist. Der Nitratlösung dieses Elementes kommen im Absorptionsspectrum Streifen bei $\lambda = 690.5$, $\lambda = 525.2$ und $\lambda = 434.0$ zu und wir möchten dasselbe mit dem Zeichen Di belegen.

5. Ueber die Componenten des Samariums.

Der Name Samarium wurde von Lecoq de Boisbaudran[2]) eingeführt für ein Element, welches sich identisch erwies mit Marignac's Y_β[3]); dieses war zugleich ein Bestandtheil des »alten« Didyms. Das Samariumnitrat besitzt nach Messungen, welche von Thalèn an einem Cleve'schen Samariumpräparat ausgeführt wurden, in gut sichtbarem Theile des Spectrums vornehmlich sieben Absorptionsstreifen. In Bezug auf einen Streifen, welcher bei $\lambda = 445—437$ beobachtet wurde, so ist die Absorption desselben wohl identisch mit derjenigen der in obigen Tabellen mit $\lambda = 445.1$ und $\lambda = 444.7$ aufgeführten, etwas unsymmetrischen Linien. Diese wurden dem Didym zugeschrieben, da sie in den Spectren vieler Materialen, welche reich an Bestandtheilen des Didyms waren, sehr stark auftraten, ohne dass sonst Samariumlinien sichtbar waren.

Was die relative Intensität der anderen Sm-linien von Thalèn in den wichtigsten von uns beobachteten Fällen anbetrifft, so ist dieselbe aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

---

[1]) Siehe oben.

[2]) Compt. rend. 89, 212—214 und 516—517.

[3]) Compt. rend. 87, 578—581 und 90, 899—903.

Im Spectrum der Erden aus	wurden die relativen Intensitäten der Samariumlinien beobachtet für					
	$\lambda = 559-556$	$\lambda = 501.5-497$	$\lambda = 477.7$ ($\lambda = 486-472$)	$\lambda = 463.2$ ($\lambda = 466-460$)	$\lambda = 416.7$	$\lambda = 409$
Thorit von Brevig	—	—	schwach	schwach	stark	—
Thorit von Arendal, Yttererden-fraction	—	—	—	—	zieml. stark	—
Wöhlerit	—	—	schwach	sehr schwach	sehr schwach	—
Cerit von Bastnäs	—	—	schwach	sehr schwach	schwach	—
Samariummaterial	schwach	zieml. stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	schwach
Fergusonit von Arendal Fraction I . .	—	—	—	sehr schwach	sehr stark	—
» III, IV	—	—	—	—	zieml. stark	—
» V . .	—	—	—	—	zieml. schwach	—
Fergusonit von Ytterby . . .	—	—	—	sehr schwach	stark	—
Euxenit von Hitterö Fraction I . .	—	—	stark	stark	sehr stark	—
» IV . .	—	—	schwach	stark	sehr stark	—
» VII .	—	—	sehr schwach	zieml. stark	zieml. stark	—
» VIII .	—	—	—	schwach	zieml. stark	—
» X—XI	—	—	—	—	schwach	—
Holmiummaterial	—	—	—	—	sehr stark	—
Euxenit von Arendal Fraction I . .	—	—	—	zieml. schwach	stark	—
» III .	—	—	—	—	stark	—

Beobachten wir zunächst $\lambda = 416.7$, so tritt diese Linie in vielen Fällen ungefähr gleich stark, wie z. B. $\lambda = 477.7$ und $\lambda = 463.2$ auf. Ueberraschend ist jedoch, dass in den Spectren des Thorites von Arendal, Euxenits vom gleichen Fundorte — Fraction III, — sowie des Holmiummateriales $\lambda = 416.7$ ziemlich stark, stark und sogar sehr stark zu sehen ist, ohne dass eine andere Sm-Linie im Spectrum sichtbar ist. In diesen Erdgemischen befindet sich also ein Körper, dessen Nitrat im Spectrum nur die Linie $\lambda = 416.7$ erzeugt und den wir mit Sm_α benennen wollen; alle anderen aufgeführten Samariumlinien müssen wir einem Sm_β zuschreiben, da aus dem vorliegenden Beobachtungsmateriale keine sicheren Schlüsse auf die Zusammengesetztheit dieses Körpers gezogen werden können.

Nach obigen Auseinandersetzungen hätten wir an Stelle des Erbiums, Holmiums, Thuliums, Didyms und Samariums die Existenz von mehr denn zwanzig Elementen anzunehmen. Ebenso wie die Summe des Samariumspectrums, zusammen mit denjenigen der Auer'schen Neodym- und Praseodymkörper gleich dem Spectrum der Verbindungen des »alten« Didyms ist, so ist auch die Summe der Spectren der oben aufgeführten Componenten der verschiedenen seltenen Erden gleich dem Spectrum der Letzteren selbst. Es ist in obiger Abhandlung nach den gleichen Principien gerechtet, nach welchen sich auf dem Wege der Absorptionsspectralanalyse Verbindungen des Samariums von denen des Praseo- und Neodyms unterscheiden lassen; es ist nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse über Samarium- und Didymverbindungen nicht daran zu zweifeln, dass sie Verbindungen zweier verschiedener Körper sind. Wollte man annehmen, dass die Entstehung der drei verschiedenen Spectren des Samariums, Neodyms und Praseodyms nicht der Existenz dreier vollständig verschiedener Körper entspräche, sondern hervorgerufen würde durch drei verschiedene Combinationen von nur zwei selbstständigen Substanzen, so müsste man sich unter Zuhülfenahme vieler Hilfshypothesen zu weit vom Boden des Thatsächlichen entfernen. Das Gleiche könnte der Fall sein, falls wir die Annahme machen wollten, dass z. B. das Holmium nicht aus sieben, sondern nur aus zwei Componenten besteht, welche in sieben ganz bestimmten, von einander verschiedenen Modificationen, oder Combinationen in Nitratlösung immer nur einen der sieben Holmiumstreifen im Spectrum erzeugen. Derartige Hypothesen würden etwas sehr gezwungenes an sich haben, und die Aufrechterhaltung derselben, wie gesagt, vieler Hülfsannahmen bedürfen; deshalb haben wir uns in obiger Abhandlung von denselben, einfacheren Anschauungen leiten lassen, welche im letzten Jahrzehnt bei Arbeiten

über Trennung und Zerlegung der Gadolinit- und Ceriterden so fruchtbringend gewirkt haben.

Die obigen ausführlichen Mittheilungen der Spectren der verschiedenen Erdgemische geben vielleicht Fingerzeige, in welchen Mineralien diese oder jene seltene Erde in verhältnissmässig grösserer Menge zu suchen ist. Um eine möglichst einheitliche Benennung der einzelnen Erden, sowie der verschiedenen Absorptionslinien anzustreben, wollen wir im Folgenden alle bei obigen Untersuchungen in den Spectren der Nitratlösungen seltener Erden beobachteten 40 Linien zusammenstellen:

Wellenlängen der Dunkelheitsmaxima in den Linien der Absorptionsspectren von Nitratlösungen seltener Erden	Zeichen des Elementes	Bemerkungen
728.3	Di_{α}	Beobachtet in den Spectren der Mutterlaugen (Ytterbinerdebereitung) und des Euxenites von Arendal, Fract. VIII—XIV
716.4	?	
708.0	Di	
690.5	$Di_{\varkappa}$	
684.0	Tm_{α}	
679.4	Di_{β}	
654.7	Er_{α}	
640.4	X_{α}	
626.1	Di	
591.5	Di	
579.2	Di_{γ}	
575.4	Di_{γ}	
558.6	Sm_{β}	
542.6	X_{β}	Beobachtet in den Spectren des Holmiummateriales, der Erden aus Wöhlerit und Thorit von Brevig
539.9	?	
536.3	X_{γ}	
533.6	?	Beobachtet im Euxenit von Hitterö und Fergusonit von Ytterby
531.3	Di	
530.0	Di	
525.2	$Di_{\varkappa}$	
523.1	Er_{β}	
521.5	Di_{δ}	
514.6	Di	
512.2	Di_{ε}	
500.4	Sm_{β}	Beobachtet in den Spectren der Erden aus Wöhlerit und Thorit von Arendal.
488.8	?	
485.5	X_{δ}	
482.0	Di_{ζ}	
477.7	Sm_{β}	

Wellenlängen der Dunkelheitsmaxima in den Linien der Absorptionsspectren von Nitratsösungen seltener Erden	Zeichen des Elementes	Bemerkungen
474.5	X_ε	
469.0	Di_η	
465.0	Tm_β	
463.2	Sm_β	
452.6	X_ζ	
445.1	Di_ϑ	
444.7	Di_ι	
434.0	$Di_\varkappa$	
428.5	X_η	
416.7	Sm_α	
409.0	Sm_β	

Was die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System anbetrifft, so ist man nach den bisherigen Untersuchungen der Ueberzeugung, dass dieselben zumeist den mittleren Reihen angehören; vielleicht ist man in einiger Zeit gezwungen, die Anzahl dieser Reihen zu vergrössern. Es wäre dieses vollkommen im Sinne Mendelejeff's; nach ihm sollen in der Mitte des Systemes einander in vieler Hinsicht ähnliche Elemente zu stehen kommen, »und zwar stehen die nächsten Analoga am Nächsten zusammen«[1]).

Weitere Speculationen an obige Mittheilung knüpfen zu wollen, wäre verfrüht. Wir schliessen dieselbe hier ab und geben zum Schluss nur noch der Hoffnung Ausdruck, dass mancher Arbeitsgenosse sich finden möge, um dieses für die Wissenschaft so interessante Capitel der Chemie der seltenen Erden ebenfalls zu bearbeiten, ein Gebiet, das zu seiner vollen Beleuchtung und Auseinandersetzung einerseits die vereinigten Kräfte vieler Arbeitenden erfordert, andererseits ein bedeutendes Arbeitsmaterial als Ausgangspunkt voraussetzt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. 8, 158.

459. Eug. Lellmann: Ueber das Vorhandensein von zwei Reihen anasubstituirter Chinolinderivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

In Gemeinschaft mit Hrn. H. Alt[1]) habe ich vor mehreren Monaten eine bei 338° schmelzende Chinolincarbonsäure, welche zweifellos der Anareihe angehört, aus *m*-Amidobenzoësäure vermittelst der Skraup'schen Reaction gewonnen. Dieselbe Säure haben Hr. G. Lange und ich kürzlich[2]) auf einem anderen Wege dargestellt, indem wir die aus *m*-Amidobenzolsulfonsäure erhältliche Chinolinanasulfonsäure mit Cyankalium schmolzen und das entstandene Nitril verseiften. Die nach diesen beiden Methoden bereitete Säure erwies sich in chemischer wie physikalischer Beziehung als deutlich verschieden von einer bei 357° noch nicht schmelzenden Anachinolincarbonsäure, die Schlosser und Skraup[3]) ebenfalls aus *m*-Amidobenzoësäure erzeugt hatten, und die von Skraup und Brunner[4]) ferner noch aus der (aus Amidoterephtalsäure gewonnenen) Orthoanachinolindicarbonsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd erhalten und als »bestimmt« identisch mit der Säure von Schlosser und Skraup erkannt worden war. Auch La Coste[5]) hat aus Chinolinsulfonsäure die über 360° schmelzende Chinolincarbonsäure erhalten, und wahrscheinlich haben auch Bedall und O. Fischer[6]) dieselbe Verbindung unter Händen gehabt.

Hiernach konnte man nicht wohl an der allerdings auffälligen Thatsache des Vorhandenseins zweier Chinolinanacarbonsäuren zweifeln, und ein Erklärungsversuch dieser Isomerieerscheinungen wurde bereits von Alt und mir gemacht.

Diese Beobachtungen forderten naturgemäss dazu auf, auch andere Chinolinderivate, und zwar zunächst die der Anareihe, in dieser Richtung zu untersuchen, und ich glaube den Nachweis liefern zu können, dass auch Chinolinanasulfonsäure in zwei Modificationen vorkommt.

Lange und ich haben kürzlich nachgewiesen, dass die von O. Fischer in Gemeinschaft mit Riemerschmid[7]) durch Sulfurirung

---

[1]) Ann. Chem. 237, 318.

[2]) Diese Berichte XX, 1446.

[3]) Monatsh. f. Chem. 2, 519.

[4]) Monatsh. f. Chem. 7, 153.

[5]) Diese Berichte XV, 196.

[6]) Diese Berichte XIV, 2574.

[7]) Diese Berichte XV, 1979; s. a. Riemerschmid, Inaug.-Dissertation München 1883.

dargestellte, neben der Orthosäure in geringerer Quantität auftretende Chinolinsulfonsäure nicht (wie man bisher annahm) identisch ist mit der von La Coste und Valeur[1]) auf demselben Wege erzeugten, aber irrthümlich als wasserfrei beschriebenen Chinolinsulfonsäure. Diese letztere erhielten Lange und ich auch aus *m*-Amidobenzolsulfonsäure und wiesen für dieselbe das Vorhandensein der Sulfonsäuregruppe an der Anastelle nach. Für die Richtigkeit dieser Behauptung kann ich jetzt noch anführen, dass, wie demnächst ausführlicher mitgetheilt werden soll, die Orthobromchinolinanasulfonsäure durch Entbromung und gleichzeitige Aufnahme von Wasserstoff in dieselbe Tetrahydrochinolinsulfonsäure übergeht, die aus unserer Anachinolinsulfonsäure durch Anlagerung von Wasserstoff gewonnen wird.

Behufs Aufklärung dieser Verhältnisse habe ich nun die Sulfurirung des Chinolins ausgeführt und neben viel Orthosäure geringere, und zwar etwas wechselnde Mengen der von Lange und mir sowie von La Coste und Valeur beschriebenen Anachinolinsulfonsäure beobachtet. Ich operirte mit einer rauchenden Schwefelsäure, die durch Auflösen von 1 Theil Anhydrid in 2 Theilen englischer Säure bereitet worden war, und verwandte auf 1 Theil Chinolin 5 Theile dieser Säure. Die Einwirkung liess man in einem Luftbade mit einem in die Flüssigkeit eingesenkten Thermometer vor sich gehen, und zwar wurde die Sulfurirung von 20 zu 20^0 zwischen 180 und 260^0 ausgeführt und eine, wenn auch nicht bedeutende Zunahme der Quantität der Anachinolinsulfonsäure mit gesteigerter Temperatur constatirt. Das Erhitzen wurde in allen Fällen so lange fortgesetzt, bis eine Probe auf Zusatz von Alkali kein Chinolin mehr abschied; dann versetzte man mit viel Wasser und filtrirte die in reichlicher Menge entstandene Chinolinorthosulfonsäure ab. In dieser Abscheidung konnte bisher nichts Anderes als die Orthosäure nachgewiesen werden. Das Filtrat behandelt man sodann mit gefälltem Baryumcarbonat, sodass ungefähr 95 pCt. der Schwefelsäure neutralisirt werden, giesst vom Baryumsulfat ab und dampft ein. Die nächste Krystallisation besteht in der Regel auch noch lediglich aus der Orthosäure, während die folgenden einen Gehalt an Anasäure dadurch leicht erkennen lassen, dass sie bei kurzem Erhitzen auf 110^0 zum Theil verwittern. Hierauf gründet sich nun eine höchst bequeme Trennungsmethode der beiden Säuren; man hat die gemischte Krystallisation einfach zu erhitzen, die theilweise verwitterte Masse auf ein feines Drahtsieb zu bringen, sodann durch gelindes Drücken und Reiben mit dem Finger die entwässerten Krystalle zu zerreiben und das feine Pulver durch Schütteln zum Durchfallen zu bringen. Löst man dasselbe nun noch einmal in Wasser und sorgt dafür, dass die Lösung nicht zu concen-

---

[1]) Diese Berichte XX, 97; s. a. Valeur, Inaug.-Diss. Tübingen 1886.

trirt ist, so erhält man wohl ausgebildete Krystalle, die meist durch ihr vollständiges Verwittern beim Erhitzen eine reine Anasulfonsäure erkennen lassen. Im Nothfall wird die Operation des Durchsiebens noch einmal wiederholt.

Die Anasulfonsäure habe ich nun der Schmelze mit ätzenden Alkalien unterworfen.

Anfangs operirte ich mit einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat und führte das Schmelzen so lange fort, bis die Masse wieder dünnflüssiger geworden war und eine hellbraune Farbe angenommen hatte. Löst man nun die Schmelze in nicht zu viel Wasser und neutralisirt möglichst genau mit Essigsäure, so scheidet sich ein graugelbes krystallinisches Pulver ab, welches aus einem Gemisch von Monoxychinolin und Dioxychinolin besteht, deren Trennung keine Schwierigkeiten bereitet. Das

Dioxychinolin, $C_9H_5(OH)_2N$

scheidet sich fast vollständig als Chlorhydrat ab, wenn man das Gemisch in der eben ausreichenden Menge heisser concentrirter Salzsäure löst und die Flüssigkeit erkalten lässt. Man gewinnt so gut ausgebildete glänzende, gelbe Nadeln, die sich an trockner Luft halten, beim Behandeln mit Wasser aber sofort in Base und Salzsäure zerfallen. Das so abgeschiedene Dioxychinolin löst man in siedendem Alkohol, giebt dann ein gleiches Volumen Wasser hinzu und verjagt so viel von dem Alkohol in der Wärme, bis eine geringe Trübung entsteht. Beim Erkalten setzt die Flüssigkeit dann grosse, glänzende, grünlich braune Nadeln von reinem Dioxychinolin ab.

	Berechnet	Gefunden
C	67.08	67.22 pCt.
H	4.35	4.68 »

Die Verbindung beginnt sich von 260^0 an allmählich zu bräunen, schmilzt indessen bei 320^0 noch nicht. Auf dem Uhrglase verflüssigt sich die Substanz bei sehr hoher Temperatur unter starker Zersetzung. Das Dioxychinolin wird von den üblichen Lösungsmitteln ziemlich schwer aufgenommen. Bemerkt sei noch, dass es nicht gelang, ein Platindoppelsalz zu erzeugen.

Versetzt man die salzsaure Lösung, welche vom Dioxychinolinchlorhydrat abfiltrirt wurde, mit Platinchlorid, so scheidet sich sogleich ein in kleinen Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz von einem

Oxychinolin, $C_9H_6(OH)N$

ab. Zur Reinigung wurde dasselbe aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und in breiten, langen, zerbrechlichen Nadeln von der Zusammensetzung $(C_9H_7ON \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ gewonnen, wie folgende Zahlen ergeben:

Ber. für $(C_9H_7ON.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$	Gefunden
H_2O 9.33	9.34 pCt.

Ber. für $(C_9H_7ON.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 27.79	27.87 pCt.

Dieses so als rein erkannte Salz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung des salzsauren Oxychinolins nach dem Concentriren durch Ammoncarbonat vorsichtig neutralisirt; hierbei scheidet sich die Base in kleinen, silberglänzenden Blättchen aus, die beim Erhitzen im Capillarröhrchen von 210° an sich leicht bräunen und bei 224° glatt schmelzen. Diese Verbindung muss ihrer Bildungsweise zu Folge Anaoxychinolin sein; sie unterscheidet sich deutlich von den drei vermittelst der Skraup'schen Synthese aus *o*-, *m*- und *p*-Amidophenol entstehenden Oxychinolinen, und somit ist für das aus *m*-Amidophenol entstehende Oxychinolin vom Schmelzpunkte 235—238° die Constitution eines Metaderivates nachgewiesen. Es bestätigt sich also auch hier die Vermuthung, dass metasubstituirte Amine, welche einen mehr negativen Substituenten enthalten, Anaderivate des Chinonolins entstehen lassen, während man aus solchen Aminen, die zur Amidogruppe einen mehr positiven Substituenten in der Metabeziehung enthalten, wesentlich metasubstituirte Chinoline gewinnt.

Schmilzt man das Anaoxychinolin mit überschüssigem Kali, so geht dasselbe zum Theil in das oben beschriebene Dioxychinolin über, dessen Auftreten demnach nicht auffallen kann. In Folge dessen gewinnt man bei kurz andauerndem Schmelzen mehr Monooxychinolin, bei länger fortgesetztem dagegen mehr Dioxychinolin.

Durch seinen Schmelzpunkt und einige andere Eigenschaften erweist sich das Oxychinolin identisch mit dem sog. β-Oxychinolin, welches Skraup[1]) aus einem Amidochinolin dargestellt hat; letzteres war seinerseits aus dem zweiten Nitrochinolin, welches bei der Nitrirung neben dem Orthoderivat sich bildet, gewonnen worden, so dass das Amidochinolin vom Schmelzpunkte 109—110° sowie das Nitrochinolin[2]) vom Schmelzpunkte 72° ebenfalls der Anareihe angehören werden.

Das Anaoxychinolin ist aber ferner zweifellos identisch mit dem Oxychinolin Riemerschmid's[3]). Das ergiebt einmal die Uebereinstimmung des Schmelzpunktes, der von Riemerschmid allerdings mit einer kleinen Abweichung zu 224—228° angegeben wird, dann

[1]) Monatshefte für Chemie 5, 533.

[2]) Claus und Kramer, diese Berichte XVIII, 1246.

[3]) Inaug.-Diss. München 1883.

ferner aber die des Wassergehaltes der Platinsalze sowie die sämmtlicher übrigen Eigenschaften und Reactionen auf das Deutlichste.

Es wäre also hier dasselbe Anaoxychinolin aus zwei verschiedenen Sulfonsäuren entstanden. Die Verschiedenheit dieser Sulfonsäuren könnte, wie schon früher hervorgehoben wurde, auf dreierlei Weise erklärt werden.

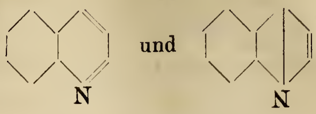
Einmal liesse sich vermuthen, dass die Säuren, welche Riemerschmid und ich der Schmelze mit Alkalien unterworfen haben, chemisch dieselben seien, nur sei erstere wasserfrei, die andere dagegen wasserhaltig krystallisirt gewesen. Dann hätte man aber wohl erwarten müssen, dass ich bei den sehr häufigen, unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Krystallisationsversuchen auch die wasserfreie Modification beobachtet haben würde; das gelang mir aber ebensowenig wie La Coste und Valeur. Ferner wäre dann auffällig, dass Riemerschmid nun seinerseits ausnahmslos die wasserfreie Form erhalten hätte. Infolgedessen dürfte dieser Erklärungsversuch nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen können.

Zweitens könnte man vermuthen, dass die Sulfonsäure Riemerschmid's die Säuregruppe nicht an der Anastelle enthielte, und dass beim Schmelzen eine Wanderung der Hydroxylgruppe erfolgt sei. Da die Ortho- und Parachinolinsulfonsäuren aber wohl bekannte Körper von ganz anderen Eigenschaften sind und beim Schmelzen mit Alkali in die zugehörigen Oxychinoline übergehen, so bliebe für die Säure Riemerschmid's nur noch die mögliche Constitution einer Chinolinmetasulfonsäure, und man wäre dann zu der Annahme gezwungen, dass sich in der Schmelze das primär entstandene Metaoxychinolin vollständig in die Anaisomere umgelagert hätte. Eine solche Wanderung der Hydroxylgruppe an das zweitnächste Kohlenstoffatom ist zum Mindesten unwahrscheinlich und, soviel mir bekannt, bisher nicht beobachtet worden.[1])

Aus diesen Gründen möchte ich mich für die dritte Möglichkeit entscheiden und nehme an, dass bei den Sulfonsäuren eine ähnliche feinere Isomerie besteht wie bei den Carbonsäuren der Anareihe und schlage vor, die wasserhaltige von Lange und mir sowie von La Coste und Valeur beobachtete Sulfonsäure vorläufig Pseudochinonlinanasulfonsäure zu nennen, während die Säure Riemerschmid's Chinolinanasulfonsäure heissen möge. Will man sich eine nähere Vorstellung von dieser Isomerie machen, so liegt es am nächsten, ebenso wie bei den beiden Chinolinanacarbonsäuren eine

[1]) Die Verwandlung von salicylsaurem Kali in paraoxybenzoësaures Salz beruht offenbar auf einer Veränderung der Carboxylgruppe und gehört nicht hierher.

verschiedene Constitution des Pyridinringes anzunehmen und die Anasulfonsäuren auf die beiden Chinolinschemata:



zurückzuführen.

Der Uebergang beider Sulfonsäuren in dasselbe Anaoxychinolin, also das Verschwinden der Isomerie, hat nichts Befremdliches, wenn man annimmt, dass bei der hohen Temperatur nur die eine Form des Anaoxychinolins beständig ist, und dass also eine Umlagerung der gewöhnlichen in die Pseudoform oder umgekehrt erfolgt.

Zur völligen Sicherstellung wird man allerdings die Riemerschmid'sche Säure, welche abgesehen von einer krystallographischen Messung noch wenig charakterisirt ist, einer eingehenderen Untersuchung unterwerfen müssen, um auch chemische Unterschiede zwischen derselben und der wasserhaltigen Sulfonsäure nachzuweisen. Speciell dürfte es von Interesse sein zu ermitteln, ob etwa beide Sulfonsäuren, wie dieses bei den beiden Carbonsäuren der Fall zu sein scheint, dasselbe Tetrahydroderivat liefern.

Dass Riemerschmid das Dioxychinolin nicht beobachtete, liegt daran, dass, wie ich mich überzeugt habe, beim Schmelzen mit Natronhydrat anstatt mit Kalihydrat, zumal wenn die Temperatur nicht zu hoch gehalten wird, das Monoxychinolin nur sehr geringe Mengen Dioxychinolin entstehen lässt; infolgedessen ist die Verwendung von Natronhydrat behufs Darstellung des Anaoxychinolins vorzuziehen.

Das Vorkommen von isomeren Abkömmlingen des normalen Chinolins, welche dieselben Substituenten an denselben chemischen Orten enthalten, scheint nicht auf die Anaderivate beschränkt zu sein. Ganz neuerdings glauben von Miller und Kinkelin[1]) zwei isomere Dimethylchinoline gefunden zu haben, welche die Methylgruppen an denselben Kohlenstoffatomen enthalten. Zur Erklärung dieser Erscheinung adoptiren sie dieselbe Annahme, die schon früher für die Chinolinanacarbonsäuren von Alt und mir aufgestellt wurde.[2])

---

[1]) Diese Berichte XX, 1934.
[2]) Ann. Chem. 237, 326.

460. C. Beyer und L. Claisen: Ueber die Einführung von Säureradicalen in Ketone.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 15. Juli.)

Wie vor Kurzem[1]) mitgetheilt wurde, bietet das Natriumäthylat vermöge seiner alkoholentziehenden Eigenschaften ein vorzügliches Mittel, die in organischen Säureäthern enthaltenen Säureradicale sowohl in andere Säureäther als auch in Ketone einzuführen. Auf diese Weise gelang es z. B. leicht, *Essigäther*, *Aceton* und *Acetophenon* durch gleichzeitige Einwirkung von Benzoëäther und Natriumäthylat in die entsprechenden Benzoylderivate, *Benzoylessigäther*, *Benzoylaceton* und *Dibenzoylmethan* umzuwandeln. Hinsichtlich der Rolle, die das Natriumäthylat bei diesen Synthesen spielt, wurde damals die Ansicht geäussert, dass die betreffenden Säureäther sich mit dem Natriumäthylat zunächst zu losen Doppelverbindungen $R.C\begin{array}{l}\diagup OC_2H_5\\ -OC_2H_5\\ \diagdown ONa\end{array}$ vereinigen, die dann nach folgendem Schema auf andere Säureäther resp. Ketone einwirken:

$$1)\ R.C\begin{array}{l}\diagup OC_2H_5\\ -OC_2H_5\\ \diagdown ONa\end{array} + CH_3.COOC_2H_5$$
$$= R.C(ONa):CH.COOC_2H_5 + 2C_2H_5OH.$$

$$2)\ R.C\begin{array}{l}\diagup OC_2H_5\\ -OC_2H_5\\ \diagdown ONa\end{array} + CH_3.CO.CH_3$$
$$= R.C(ONa):CH.CO.CH_3 + 2C_2H_5OH.$$

In dieser Annahme, die in der leichten Bildung solcher Doppelverbindungen aus Benzoëäther und Natriumalkylaten eine vorläufige Stütze fand, sind wir seitdem noch dadurch bestärkt worden, dass manche dieser Synthesen, wie im Folgenden gezeigt werden wird, sich nicht bloss durch alkoholfreies Natriumäthylat, sondern auch durch ganz *verdünnte alkoholische* Lösungen desselben bewirken lassen, unter Umständen also, wo von einer directen Alkoholentziehung durch das Natriumäthylat nicht wohl die Rede sein kann.

Da es uns wünschenswerth schien, die Allgemeinheit dieser Reaction durch einige weitere Beispiele zu bestätigen, haben wir noch ein paar solcher Fälle untersucht und unser Augenmerk namentlich auf die aus Säureäthern und Ketonen entstehenden β-*Diketone* $R.CO.CH_2.CO.R$ gerichtet. Andere auf die Vereinigung von

[1]) Diese Berichte XX, 655.

Säureäthern untereinander bezügliche Beobachtungen sollen erst später veröffentlicht werden, da Wislicenus[1]) und Piutti[2]) vor Kurzem gezeigt haben, dass Synthesen dieser letzteren Art auch auf anderem Wege, durch Einwirkung von Natrium auf Gemische zweier Säureäther, bewirkt werden können.

Acetophenon und Essigäther.

Es ist leicht ersichtlich, dass alle aus Ketonen und Säureäthern entstehenden β-Diketone $CH_2<\begin{matrix}CO.R\\CO.R'\end{matrix}$, sofern sie nicht zwei identische Säureradicale enthalten, auf doppelte Weise darstellbar sind.

Wie der Benzoylessigäther einerseits aus Benzoëäther und Essigäther und andererseits aus Acetophenon und Kohlensäureäther erhalten werden kann, so wird sich beispielsweise auch das Benzoylaceton, wie dies die eingeklammerten Reste andeuten:

$(C_6H_5.CO)(CH_2.CO.CH_3)$ und $(C_6H_5.CO.CH_2)(CO.CH_3)$

auf doppelte Weise, einmal aus Benzoëäther und Aceton und ferner aus Essigäther und Acetophenon darstellen lassen. Da es uns von Wichtigkeit schien, die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Körper, die a priori zweifelhaft erscheinen mochte, falls man auch die Formeln $C_6H_5.C(OH:CH.COCH_3$ und $C_6H_5.CO.CH:C(OH).CH_3$ als zulässig erachtet, mit Sicherheit festzustellen, haben wir, im Anschluss an die früher beschriebene Synthese des Benzoylacetons aus Benzoëäther und Aceton, das Acetylacetophenon aus Essigäther und Acetophenon dargestellt und uns überzeugt, dass beide Verbindungen in der That identisch sind. Bemerkenswerth indessen ist, dass die letztere Synthese ungemein viel glatter verläuft als die früher beschriebene, was insofern von Interesse ist, als das Benzoylaceton, wie E. Fischer[3]) und seine Mitarbeiter gezeigt haben, durch Alkalien wieder in dieselben Componenten (Acetophenon und Essigsäure) zerlegt wird, aus denen es sich am leichtesten bildet. Aehnliches zeigt sich bei zahlreichen analogen Condensationsproducten[4]), so dass die Spaltung derartiger Körper einen ganz erwünschten Anhalt für die zweckmässigste Art ihrer Synthese bietet.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 3225; XX, 589.

[2]) Ebendaselbst XX, 537.

[3]) Diese Berichte XVI, 2239; XVIII, 2131.

[4]) Eine ähnliche Beobachtung wurde schon bei der Cinnamylameisensäure $C_6H_5.CH:CH.CO.COOH$ gemacht, die auf zwei verschiedenen Wegen, aus der Zimmtsäure vermittelst des Cinnamylcyanids, sowie aus Benzaldehyd und Brenztraubensäure erhalten werden kann. Erwärmt man die Säure mit Alkalien, so wird sie im Sinne der viel leichter erfolgenden zweiten Bildungsweise in Benzaldehyd und Brenztraubensäure zurückgespalten.

Zur Darstellung des Benzoylacetons verfährt man am besten in der Weise, dass man alkoholfreies Natriumäthylat[1]) (1 Molekül) mit überschüssigem Essigäther (etwa 2 Molekülen) übergiesst und der mit Eis abgekühlten Mischung das Acetophenon (1 Molekül) zufügt. Die Mischung verflüssigt sich im ersten Momente vollständig, um nach kurzer Zeit zu einem feinkrystallinischen, hellgelblichen Brei von Benzoylacetonnatrium zu erstarren. Das mit Aether verriebene Salz wird abgesaugt, dann in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt, wobei sich das Benzoylaceton sogleich in fester Form, in kleinen weissen Prismen abscheidet. Die Ausbeute ist eine vorzügliche und beträgt etwa 80—90 pCt. vom Gewicht des angewandten Acetophenons.

Das Acetylacetophenon ist, wie schon erwähnt, identisch mit dem aus Benzoëäther und Aceton, sowie aus Benzoylacetessigäther[2]) dargestellten Benzoylaceton. Es schmilzt bei 60—61^0 und siedet fast ohne Zersetzung bei 260—262^0, also genau bei derselben Temperatur wie das Benzalaceton $C_6H_5CH:CH.CO.CH_3$. Um uns noch sicherer von der Identität beider Körper zu überzeugen, haben wir die Amidoverbindung $C_{10}H_{10}O:NH$ dargestellt, welche leichter als nach dem von Fischer und Bülow[3]) angegebenen Verfahren durch blosses Stehenlassen des Diketons mit alkoholischem Ammoniak erhalten werden kann. Es scheiden sich dann prachtvolle wasserklare und starkglänzende Krystalle ab, welche bei 143^0 schmelzen, nach freundlicher Mittheilung des Herrn Dr. Muthmann dem rhombischen System angehören und das Axenverhältniss $a:b:c = 0.99275:1:0.88205$ besitzen. Die ausführliche Messung soll an anderer Stelle mitgetheilt werden.

Mit Anilin verbindet sich das Benzoylaceton, wie schon kurz mitgetheilt wurde[4]), zu einem in gelblichen Blättchen krystallisirenden, bei 110^0 schmelzenden Anilid $C_{10}H_{10}O:NC_6H_5$ oder $C_{10}H_9O.NH.C_6H_5$, welches beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in γ-Phenylchinaldin übergeht und demnach die Formel

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(NC_6H_5).CH_3 \quad \text{oder}$$
$$C_6H_5.CO.CH:C(NHC_6H_5).CH_3$$

zu besitzen scheint. Wahrscheinlich wird also auch die Constitution der Amidoverbindung durch die entsprechenden Formeln

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(NH).CH_3 \quad \text{oder}$$
$$C_6H_5.CO.CH:C(NH_2).CH_3$$

auszudrücken sein. — Von den Metallverbindungen des Benzoyl-

---

[1]) Auch bei Anwendung alkoholischen Natriumäthylats wird in erheblicher Menge Benzoylaceton gebildet.

[2]) Fischer und Kuzel, diese Berichte XVI, 2239.

[3]) Ebendaselbst XVIII, 2134.

[4]) C. Beyer, diese Berichte XX, 1770.

acetons mag hier noch die sehr charakteristische Kupferverbindung $(C_{10}H_9O_2)_2Cu$ erwähnt werden, die sich als blassgrüner kr stallinischer Niederschlag abscheidet, wenn man einer alkoholischen Lösung des Diketons Kupferacetat zufügt; die Kupferverbindung ist in heissem Alkohol, sowie auch in Benzol ziemlich leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungen beim Erkalten in schönen hellgrünen Nadeln wieder ab.

Die Homologen des Benzoylacetons, $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\,.\,C_6H_5}{CO\,.\,CH_2R}$, können in entsprechender Weise aus Acetophenon und den Homologen des Essigäthers erhalten werden, obwohl bei diesen die Umsetzung nicht so glatt erfolgt als in dem vorbeschriebenen Falle. Herr Stylos hat auf diese Weise die folgenden Diketone dargestellt:

Propionylacetophenon, $C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,C_2H_5$. Flüssig; specifisches Gewicht 1.081 bei 15°. Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck 276—277°, bei 30—31^{mm} Druck 170—172°.

Butyrylacetophenon, $C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,C_3H_7$. Farbloses Oel; specifisches Gewicht 1.061 bei 15°; Siedepunkt 174° bei 24^{mm} Druck.

Isobutyrylacetophenon, $C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}$. Farblose Flüssigkeit, unter 26^{mm} Druck bei 170° siedend.

Valerylacetophenon, $C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,C_4H_9$. Oelig; siedet unter 30^{mm} Druck bei 183—184°.

Alle diese Diketone liefern schönkrystallisirende Kupferverbindungen, sowie gutcharakterisirte Amide, über welche Herr Stylos demnächst berichten wird. Die den obigen Körpern parallel laufenden Homologen $C\begin{cases} CO\,.\,C_6H_5 \\ H\,.\,R \\ CO\,.\,CH_3 \end{cases}$ werden sich jedenfalls aus Benzoylaceton mittelst Natriumäthylat und Alkyljodiden leicht bereiten lassen.

Acetophenon und Oxaläther.
Benzoylbrenztraubensäureäther.

Oxaläther wirkt mit grosser Leichtigkeit in einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat auf Acetophenon ein unter Bildung des Natriumsalzes des Benzoylbrenztraubensäureäthers.

9.2 g Natrium werden in 150 g Alkohol gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt, dann 48 g Acetophenon und darauf 58.4 g Oxaläther hinzugefügt und kräftig umgeschüttelt. Nach 12stündigem Stehen hat sich eine reichliche, aus dem oben erwähnten Natriumsalz bestehende Krystallmasse abgesetzt. Da dieselbe etwas schwierig aus einem Kolben zu entfernen ist, so operirt man am besten in einer Schale. Die Salzmasse wird mit Aether verrieben, an der Pumpe abgesaugt,

noch einige Male mit Aether gewaschen und auf einem Thonteller getrocknet. Alsdann wird sie in Eiswasser gelöst und unter andauernder Eiskühlung Kohlensäure in das Filtrat geleitet. Die bald milchig trübe werdende Flüssigkeit setzt eine reichliche Menge gelblich weisser Krystalle ab, die aus fast reinem Benzoylbrenztraubensäureäther bestehen. Dieselben werden an der Pumpe abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf einem Thonteller getrocknet.

Die Mutterlaugen geben auf Ansäuern mit Essigsäure noch eine weitere Fällung. Es wurden insgesammt 68.5 g des neuen Productes erhalten, während sich für die angewandte Menge von Ausgangsmaterial 88 g berechnen. Es wurden somit 78 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute erzielt.

Der Benzoylbrenztraubensäureäther ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Am schönsten krystallisirt er aus einer Lösung in Petroläther, und zwar in prächtigen, oft mehrere Centimeter langen Prismen vom Schmelzpunkt 43°.

Die Analyse giebt auf die Formel eines Benzoylbrenztraubensäureäthers gut stimmende Zahlen; diese und die weiter unten beschriebenen Reactionen zeigen, dass die Wechselwirkung von Oxaläther und Acetophenon nach folgendem Schema erfolgt ist:

$$C_6H_5CO.CH_3 + C_2H_5O.COCO.OC_2H_5$$
$$= C_6H_5COCH_2.COCO.OC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Analyse:

	Gefunden		Ber. f. $C_{12}H_{12}O_4$
C	65.18	65.28	65.45 pCt.
H	5.66	5.46	5.45 »
O	—	—	29.10 »
			100.00 pCt.

Die alkoholische Lösung des Aethers giebt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Kupferacetat ruft in einer wässerig alkoholischen Lösung eine aus feinen weissgrünen Nädelchen bestehende Fällung des Kupfersalzes $(C_{12}H_{11}O_4)_2Cu$ hervor. Dasselbe krystallisirt aus heissem Benzol oder Alkohol in langen, feinen Nadeln. Mit dem Studium der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd und anderen Säurechloriden auf dieses Salz sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

Zersetzung des Benzoylbrenztraubensäureäthers durch wässeriges Alkali.

Wird Benzoylbrenztraubensäureäther in verdünnter Natronlauge gelöst und diese Lösung erhitzt, so tritt Trübung und Abscheidung eines Oeles ein; durch kurzes Kochen wird diese Abscheidung vervollständigt. Extrahirt man die erkaltete Flüssigkeit mit Aether und verdunstet denselben, so hinterbleibt ein nach Acetophenon riechendes

Oel, welches als solches durch seine bei 106° schmelzende Phenylhydrazinverbindung identificirt wurde. Die oben erwähnte, mit Aether extrahirte wässerige Lösung giebt nach starkem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Chlorcalcium eine weisse Fällung von oxalsaurem Kalk, dessen Gewicht nach dem Trocknen ziemlich genau der durch die folgende Zersetzungsformel geforderten Menge Oxalsäure entsprach. Durch wässeriges Alkali in der Wärme wird der Benzoylbrenztraubensäureäther also glatt in Oxalsäure, Acetophenon und Alkohol gespalten.

$$C_6H_5CO.CH_2COCOOC_2H_5 + (NaOH)_2 = C_6H_5COCH_3 + (COONa)_2 + C_2H_5OH.$$

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzoylbrenztraubensäureäther.

Während durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzoylaceton — wie wir oben gezeigt haben — mit Leichtigkeit ein Amid oder Imid erhalten wird, verläuft unter sonst gleichen Umständen die Reaction beim Benzoylbrenztraubensäureäther ganz anders.

Wird Benzoylbrenztraubensäureäther mit überschüssigem concentrirtem alkoholischem Ammoniak in der Kälte übergossen, so geht er zum Theil in Lösung; der nicht gelöste Theil verändert dabei scheinbar sein Aussehen, indem er feinpulveriger und heller wird. Eine solche Mischung wurde ungefähr 24 Stunden sich selbst überlassen; dann wurde das ungelöste Pulver abgesaugt und das alkoholische Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein gelbes, nach Acetophenon riechendes Oel, welches als solches durch die Phenylhydrazinverbindung wie oben charakterisirt wurde.

Das erwähnte Krystallpulver wurde mehrmals mit Alkohol gewaschen und so von rein weisser Farbe erhalten; von Wasser, Alkohol und den verschiedensten neutralen Lösungsmitteln wurde es nicht oder nur in Spuren aufgenommen. Bei 250° schmolz es noch nicht und sublimirte auf dem Platinblech unter Zurücklassung von wenig Kohle. In verdünnten Alkalien löste sich das Pulver in der Wärme unter Ammoniakentwicklung auf. Die klare Lösung schied auf Zusatz von Säuren — auch Mineralsäuren — nichts aus. Die mit Essigsäure stark angesäuerte Lösung gab mit Chlorcalcium einen weissen Niederschlag, der in Salz- und Salpetersäure löslich war.

Alle diese Eigenschaften deuteten darauf hin, dass der oben beschriebene Körper Oxamid sei, und in der That lieferte eine Stickstoffbestimmung des bei 100—110° getrockneten Präparates den Beweis, dass fast reines Oxamid vorlag.

	Gefunden	Ber. für $(CONH_2)_2$
N	29.55	31.80 pCt.

Da andere Spaltungsproducte nicht aufgefunden wurden und die Menge des erhaltenen Oxamids der theoretischen ziemlich entsprach, so muss man annehmen, dass überschüssiges alkoholisches Ammoniak den Benzoylbrenztraubensäureäther glatt in Oxamid, Acetophenon und Alkohol gemäss folgender Gleichung zerlegt:

$$\begin{array}{r|c|l} C_6H_5COCH_2 & CO.CO & OC_2H_5 \\ +H & NH_2NH_2 & H \end{array} =$$

$$C_6H_5COCH_3 + (CONH_2)_2 + C_2H_5OH.$$

Benzoylbrenztraubensäure: $C_6H_5CO.CH_2.CO.COOH$.

Nachdem es uns gelungen war, 1 Molekül Oxaläther mit 1 Molekül Acetophenon zu condensiren, lag der Versuch nahe, 2 Moleküle des letzteren auf 1 Molekül des ersteren einwirken zu lassen. Wir dachten uns die Reaction in folgendem Sinne verlaufend:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \cdot \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3COC_6H_5 \\ CH_3COC_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CO.CH_2.COC_6H_5 \\ \cdot \\ CO.CH_2.COC_6H_5 \end{array} + 2C_2H_5OH.$$

Als wir die dieser Gleichung entsprechenden Mengen von Oxaläther und Acetophenon mit 2 Molekülen Natriumäthylat in alkoholischer Lösung — wie oben — auf einander einwirken liessen, erhielten wir ebenfalls eine Krystallausscheidung. Das mit Aether gewaschene und in Wasser gelöste Salz gab keine Fällung mit Kohlensäure. Erst auf Zusatz von Essigsäure erhielten wir wenig eines gelben Körpers, der aus heisser Chloroform in prachtvollen gelben Nadeln von benzilartigem Aussehen krystallisirte. Sein Schmelzpunkt liegt bei 179°. Vielleicht ist dieser Körper als das gesuchte Oxalyldiacetophenon anzusprechen. Da die uns zur Verfügung stehende Menge des Körpers sehr gering war, bleibt seine Untersuchung für später vorbehalten. Das Filtrat von der essigsauren Lösung giebt mit Salzsäure eine weisse Fällung, die abgesaugt, getrocknet und aus heissem Benzol umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten schiessen schöne, gelbweisse Prismen vom Schmelzpunkt 155—156° an.

Die Analyse giebt auf die Formel der Benzoylbrenztraubensäure gut stimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8O_4$
C	62.35	62.50 pCt.
H	4.31	4.17 »
O	—	33.33 »
		100.00 pCt.

Die Benzoylbrenztraubensäure erweist sich als eine starke Säure. Sie ist leicht löslich in Alkalien, kohlensauren und essigsauren Al-

kalien. Mineralsäuren fällen sie aus ihren Lösungen wieder aus. Wenig über ihren Schmelzpunkt erhizt, spaltet sie unter Aufschäumen Kohlensäure ab. Das neutrale Ammonsalz der Säure giebt amorphe Fällungen mit den meisten Metallsalzen.

Benzoylbrenztraubensäureäther und Anilin.

Werden Anilin und Benzoylbrenztraubensäureäther im Verhältniss ihrer Moleculargewichte zusammengebracht, so verflüssigt sich der letztere und es findet Abscheidung von Wasser statt. Die Reaction wurde bisher nicht weiter verfolgt; das Studium derselben bleibt vorbehalten.

Pyrazolderivate aus Benzoylbrenztraubensäureäther.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylbrenztraubensäureäther konnte nach verschiedenen Richtungen hin verlaufen. Da der letztere zwei zur Condensation mit Phenylhydrazin befähigte Carbonyle enthält, so konnten 1. ein Molekül, 2. zwei Moleküle des ersteren mit einem Molekül Aether in Reaction treten, oder es konnte 3. als Modification der Reaction sub. 1 — nach Analogie der Beobachtungen von Knorr und E. Fischer über die Condensation von Phenylhydrazin mit β-Diketonen — die Bildung von Pyrazolabkömmlingen erfolgen.

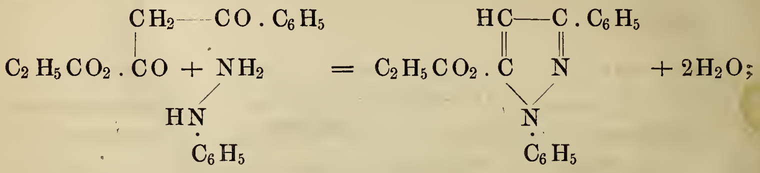
Obgleich nun allerdings primär eine Reaction der ersten oder zweiten Art statt zu finden scheint, so traten uns doch als erste greifbare Producte Pyrazolabkömmlinge entgegen, und da die Bildung derselben in sehr erwünschter Weise die Constitution des Benzoylbrenztraubensäureäthers als eines β-Diketons zu illustriren scheint, so haben wir uns vorläufig auf das Studium dieser letzteren Derivate beschränkt.

Diphenylpyrazolcarbonsäureäther,
$C_6H_5 . C_3HN(NC_6H_5) . COOC_2H_5$.

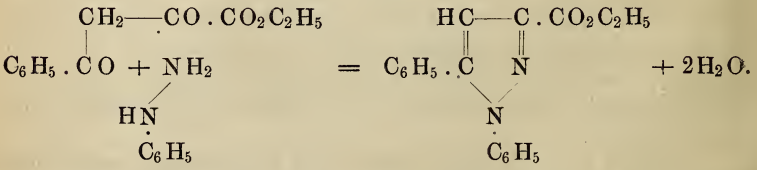
Zur Darstellung dieses Körpers wurden 20 g Benzoylbrenztraubensäureäther in 100 g Eisessig gelöst, 10 g Phenylhydrazin hinzugefügt und das Gemisch, welches sich stark erwärmt hatte, 2 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Das Product wurde dann in Eiswasser gegossen, wobei sich ein zähes weisses Harz abschied, welches beim Reiben mit einem Glasstabe bald krystallinisch erstarrte. Der Körper wurde auf einen Thonteller gebracht und dann aus verdünntem Alkohol (1 : 1 H_2O) umkrystallisirt. Zuerst entsteht beim Abkühlen eine emulsionsartige Trübung, alsbald aber schiessen derbe Prismen vom constanten Schmelzpunkt 90° an. In Methyl- und Aethylalkohol, Aether und Chloroform sind dieselben leicht löslich. Um 400° destillirt der Körper zum Theil unzersetzt, da sich

aus dem Destillat wieder Krystalle vom Schmelzpunkt und Aussehen des unveränderten Productes abscheiden. Die Analyse zeigte, dass 1 Molekül Phenylhydrazin mit 1 Molekül des Aethers unter Austritt von 2 Molekülen Wasser reagirt hatte und also wahrscheinlich ein Pyrazolabkömmling entstanden war; diese Annahme konnte in dem hohen Siedepunkte der Verbindung eine Stütze finden. Die weitere Untersuchung bewies, dass in der That der Aether einer Diphenylpyrazolcarbonsäure vorlag, dessen Bildung durch eines der beiden folgenden Schemata erklärt werden kann:

I.



II.



Zufolge der von Knorr (Ann. Chem. Pharm. 238) vorgeschlagenen Nomenklatur ist der Körper also entweder als 1.3-Diphenyl-5-carboxäthylpyrazol oder als 1.5-Diphenyl-3-carboxäthylpyrazol zu bezeichnen.

Analysen:

	I.	II.	III.	IV.	Ber. für $C_{18}H_{16}O_2N_2$
C	74.28	74.42	74.07	—	73.97 pCt.
H	—	5.71	5.49	—	5.48 »
N	—	—	—	9.83	9.59 »
O	—	—	—	—	10.96 »
					100.00 pCt.

Diphenylpyrazolcarbonsäure, $C_6H_5 . C_3HN(NC_6H_5) . COOH$.

Der Diphenylpyrazolcarbonsäureäther lässt sich mit grosser Leichtigkeit verseifen. Wird derselbe in verdünntem Alkohol gelöst, zum Sieden erhitzt und nun starke Natronlauge im Ueberschuss zugegeben, so tritt nach kurzer Zeit ein Punkt ein, wo eine in Wasser gegossene Probe keine Trübung mehr hervorruft. Ist dieser Punkt erreicht, so wird der meiste Alkohol abgedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit Salzsäure angesäuert. Es

entsteht eine gelbweisse harzige Fällung, die nach einigem Durchkneten mit einem Pistill unter dauernder Eiskühlung rasch krystallinisch wird. Die Masse wird verrieben, auf einem Thonteller getrocknet und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Nach einiger Zeit scheiden sich prächtige glänzende Krystalle ab, die bei 185° schmelzen. Durch die Analyse und später durch directen Versuch wurde constatirt, dass die Säure Krystallalkohol enthält, der zum Theil schon beim Verweilen derselben im Vacuum, zum letzten Theil aber erst bei 150° entweicht.

9 g der lufttrockenen Säure lieferten, auf 150° im Oelbad erhitzt, 1.10g bei 80° siedenden Alkohols, während sich 1.3 g für 1 Molekül Alkohol berechnen.

Analysen:

I. von alkoholhaltigem II. von bei 150° getrocknetem Präparat.

	Gefunden I.	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2 + C_2H_5OH$	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2$	Gefunden II.
C	69.87	69.68	72.73	72.80 pCt.
H	5.83	5.81	4.54	4.73 »
N	—	9.03	10.61	— »
O	—	15.48	12.12	— »
		100.00	100.00 pCt.	

Die Säure ist in Aceton, Essigäther und Chloroform sehr leicht löslich. Aus heissem Methylalkohol und Benzol krystallisirt sie beim Erkalten in Nadeln. In Wasser scheint sie sehr schwer löslich zu sein.

Von Ammoniak, Kali- und Natronlauge sowie von kohlensaurem Natron wird die Säure leicht aufgenommen und durch Essigsäure wieder abgeschieden. Die neutrale Lösung in Ammoniak giebt amorphe Niederschläge: weiss mit Silbernitrat, Bleinitrat und Zinkacetat, hellblau mit Kupferacetat.

Diphenylpyrazol, $C_6H_5 . C_3H_2N(NC_6H_5)$.

Wird die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet sie glatt 1 Molekül Kohlensäure ab. Durch längeres Erhitzen auf 250° kann man leicht grössere Mengen der Säure in das Diphenylpyrazol überführen. Es hinterbleibt ein klares, schwach gelbgefärbtes dickliches Oel, welches bei 335—336° unzersetzt überdestillirt. Nach 24stündigem Stehen im Vacuum war dasselbe noch nicht fest geworden.

Ebenso wie der beschriebene Pyrazolcarbonsäureester und die Pyrazolcarbonsäure löst sich das Product in starken Mineralsäuren und wird, wie diese, durch Wasser wieder abgeschieden. Es zeigt aber insofern einen stärker basischen Charakter, als der Wasserzusatz schon ziemlich beträchtlich sein kann, ehe diese Abscheidung er-

folgt. Eine derartig aus concentrirter Salzsäure ölartig abgeschiedene Probe wurde in einer Kältemischung abgekühlt und anhaltend mit einem Glasstab gerieben. Nach einiger Zeit erstarrte das erst zähflüssig gewordene Product krystallinisch. Einige Körnchen davon wurden auf einem Thonteller von der Mutterlauge befreit und nun zu dem oben beschriebenen Oel hinzugefügt. Sofort begann dasselbe zu krystallisiren und war nach kurzer Zeit zu einer seideglänzenden weissgelben spröden Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 56°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$
C	81.43	81.82 pCt.
H	5.60	5.45 »
N	—	12.73 »
		100.00 pCt.

Alle drei beschriebenen Pyrazolderivate zeigen die von Knorr angegebene »Pyrazolreaction« in ausgezeichneter Weise. Wird eine Probe des betreffenden Körpers in siedendem Alkohol gelöst, zu der Lösung ein Stückchen Natrium gefügt und dieselbe bis zur Lösung des Letzteren gekocht, so erhält man nach Zusatz von Wasser und starker Salzsäure durch einen Tropfen Kaliumbichromat- oder Natriumnitritlösung, je nach der Concentration der Lösungen, prächtige rubinrothe oder blauviolett bis blaue Färbungen.

461. L. Claisen und N. Stylos: Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf Aceton.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher sich Acetophenon und Oxaläther zu Benzoylbrenztraubenäther $C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . COOC_2H_5$ verbinden, veranlasste uns, auch die Einwirkung des Oxaläthers auf Aceton zu studiren und festzustellen, ob hier nach einem analog verlaufenden Vorgang

$$CH_3 . CO . CH_3 + C_2H_5CO_2 . CO_2C_2H_5$$
$$= CH_3 . CO . CH_2 . CO . COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

der Aether der Acetbrenztraubensäure $CH_3 . CO . CH_2 . CO . COOH$ gebildet wird. In der That wirken Aceton und Oxaläther schon bei

Anwendung einer ganz verdünnten Natriumäthylatlösung (1 Theil Natrium in 20 Theilen Alkohol) mit solcher Lebhaftigkeit auf einander ein, dass es nöthig ist, die Mischung mit Eis abzukühlen und das Gemenge von Aceton und Oxaläther tropfenweise zu der Natriumäthylatlösung zufliessen zu lassen. Nach kurzer Zeit ist das Ganze zu einer schwefelgelben krystallinischen Masse erstarrt, die im Wesentlichen aus dem Natriumsalz des Acetbrenztraubensäureäthers besteht; aus diesem Salz kann durch Zusatz von verdünnten Mineralsäuren leicht der Aether selbst abgeschieden werden. Die Umsetzung erfolgt so glatt und die Ausbeute ist eine so reichliche, dass die Darstellung des Aethers kaum mehr Mühe und Zeit erfordert, als etwa die des Acetessigäthers.

Durch Destillation gereinigt, bildet dieser Aether eine wasserhelle Flüssigkeit, welche im Vacuum (unter 40—41 mm Druck) bei 134 bis 135° [1]), unter gewöhnlichem Drucke bei 213—215° siedet. Sein specifisches Gewicht, bei 21° bestimmt, wurde zu 1.124 gefunden. Beim Abkühlen mit Eiswasser erstarrt er zu einer schon bei 18° wieder schmelzenden krystallinischen Masse. Im Sonstigen zeigt er alle für die Atomgruppirung $CO.CH_2.CO$ charakteristischen Eigenschaften; mit Eisenchlorid giebt er eine tiefdunkelrothe Färbung, die einen Stich ins Gelbrothe besitzt; mit Phenylhydrazin vereinigt er sich unter lebhaftem Aufkochen zu einem dickflüssigen Oel. Auch mit Anilin erwärmt er sich und bildet unter Wasserabscheidung ein flüssiges Phenylimid. — Von den Metallverbindungen des Aethers ist namentlich die Kupferverbindung hervorzuheben, die sich in hellgrünen Nädelchen abscheidet, wenn man der wässerig-alkoholischen Lösung des Aethers Kupferacetat zufügt; die in gleicher Weise bereitete Zinkverbindung bildet einen voluminösen weissen, aus kleinen Prismen bestehenden Niederschlag. In Schwefelsäure löst sich der Aether mit blassgelber Färbung, die beim Durchschütteln der Mischung mit gewöhnlichem Benzol in eine intensiv dunkelrothe, nachher rothviolette übergeht [2]). Die Analysen des Aethers ergaben folgende mit der Formel $C_7H_{10}O_4$ übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
C	53.16	53.17	55.33	52.84 pCt.
H	6.33	6.58	6.42	6.58 »

Die freie Acetbrenztraubensäure, $CH_3.CO.CH_2.CO.COOH$, aus welcher wir durch Kohlensäureabspaltung den Acetessig-

[1]) Oxaläther siedet unter solchem Druck bei 104—105°; die Siedepunktsdifferenz (30°) ist also ziemlich dieselbe wie bei gewöhnlichem Druck.

[2]) Reines Benzol zeigt diese Reaction nicht; dieselbe wird also jedenfalls durch das Thiophen bewirkt, welches bekanntlich mit den meisten die Gruppe $CO.COOH$ enthaltenden Körpern solche intensive Färbungen liefert.

aldehyd $CH_3 . CO . CH_2 . COH$ zu gewinnen hofften, haben wir bisher noch nicht in reinem Zustande isoliren können. Durch allmähliche Zersetzung des Natriumacetbrenztraubensäureäthers mit Wasser, nachherigen Zusatz von Mineralsäuren und Ausschütteln mit Aether erhielten wir eine weisse krystallinische Masse, die, wie ihr Verhalten gegen Calciumacetat zeigte, keine oder nur Spuren von Oxalsäure enthielt und vielleicht grösstentheils aus der gesuchten Ketonsäure bestand. Beim Versuche indess, diese in Wasser schwerlösliche Säure aus heissem Wasser umzukrystallisiren, trat starkes Aufbrausen, wie von entweichender Kohlensäure, ein und aus der erkaltenden Lösung schied sich eine schön krystallisirende, dem Aussehen nach ganz einheitliche Säure ab, welche bei 90—91° schmolz und bei der Analyse andere als die erwarteten Zahlen ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_9H_{12}O_6$
C	49.95	49.96	50.00 pCt.
H	5.75	5.79	5.56 »

Diese Zahlen entsprechen am nächsten der Formel $C_9H_{12}O_6$, also einem Körper, der durch Zusammentritt zweier Moleküle Acetbrenztraubensäure unter gleichzeitiger Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure entstanden ist:

$$2 C_5H_6O - {}_4CO_2 = C_9H_{12}O_6.$$

Bei der Leichtigkeit, mit welcher nach den Ergebnissen früherer Untersuchungen[1]) Aldehyde auf die Atomgruppirung $CO . CH_2 . CO$ einwirken, ist es nicht unwahrscheinlich, dass zunächst unter Abspaltung von Kohlensäure der Aldehyd $CH_3 . CO . CH_2 . COH$ gebildet wird, der sich indess mit einem Molekül noch unzersetzter Acetbrenztraubensäure weiter zu der obigen Säure verbindet:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COH + CH_3 . CO . CH_2 . CO . COOH = \begin{array}{l} CH_3 . CO . CH_2 . CH(OH) \\ \quad\quad\quad CH_3 . CO . CH . CO . COOH \end{array}$$

Näheres über diese und andere Producte der Einwirkung von Oxaläther auf Aceton hoffen wir bald mittheilen zu können. Da Aceton, wie früher gezeigt wurde, sich mit Benzaldehyd successive zu Mono- und Dibenzalaceton verbindet, darf man wohl hoffen, dass es möglich sein wird, durch fortgesetzte Einwirkung von Oxaläther auf Aceton resp. den zunächst entstehenden Acetonmonoxaläther:

$$\begin{array}{l} CH_2 . CO . COOC_2H_5 \\ CO \\ CH_3 \end{array}$$

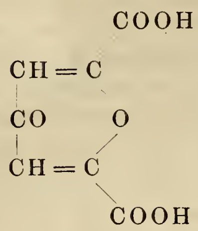
---

[1]) Claisen, Ann. Chem. Pharm. 218, 121.

zu dem Acetondioxaläther:

$$\begin{array}{l} CH_2 . CO . COOC_2H_5 \\ CO \\ CH_2 . CO . COOC_2H_5 \end{array}$$

zu gelangen. Dieser letztere Körper müsste durch Wasserentziehung leicht in Chelidonsäure:



überführbar sein, womit dann ein neuer und bequemer Ausgangspunkt für die Synthese der Körper der Pyron- und Pyridongruppe gewonnen sein würde[1]).

---

462. L. Claisen und L. Fischer: Ueber den Benzoylaldehyd $C_6H_5 . CO . CH_2 . COH$.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Schon in einer früheren Arbeit wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, die zwischen Säureäthern und Ketonen stattfindenden Umsetzungen auch auf den Acetaldehyd zu übertragen und so zu Ketoaldehyden von der allgemeinen Formel $R . CO . CH_2 . COH$ zu gelangen. Nachdem zahlreiche Versuche, aus Benzoëäther und Acetaldehyd einen solchen Ketoaldehyd $C_6H_5 . CO . CH_2 . COH$ zu erhalten, an der Unbeständigkeit des Aldehyds gegen Natriumäthylat gescheitert, ist es uns schliesslich gelungen, auf einem anderen Wege,

[1]) Die Einwirkung von Oxaläther auf Ketone lässt sich nicht bloss durch Natriumäthylat, sondern in manchen Fällen (wie beispielsweise beim Acetophenon) auch schon durch saure Condensationsmittel wie Schwefelsäure und dergl. bewirken. Weitere Versuche darüber möchten wir uns vorbehalten.

durch Einführung des Formylrestes in das Acetophenon, also durch Behandlung dieses Ketons mit Ameisenäther und Natriumäthylat, die gewünschte Verbindung darzustellen:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + COH . OC_2H_5$$
$$= C_6H_5 . CO . CH_2 . COH + C_2H_5 . OH.$$

Löst man Natrium (1 Atom) in der zwanzig- bis dreissigfachen Menge Alkohol und fügt hierzu unter Eiskühlung Acetophenon (1 Mol.) und Ameisenäther (gleichfalls 1 Mol.), so scheidet sich nach längerem Stehen ein weisser, körnig-krystallinischer Niederschlag ab, der im Wesentlichen aus dem Natriumsalz des Benzoylaldehyds besteht. Das Salz ist in Wasser löslich; fügt man zu dieser Lösung Essigsäure, so scheidet sich der Aldehyd als farbloses oder schwach gelb gefärbtes, übrigens ziemlich leicht veränderliches Oel ab. Derselbe verhält sich im Wesentlichen wie die schon bekannten Diketone $CH_2 < \begin{matrix} CO . R \\ CO . R \end{matrix}$; mit Eisenchlorid giebt er in alkoholischer Lösung eine intensive Rothfärbung; mit Kupferacetat liefert er einen hellgrünen, aus feinen Nädelchen bestehenden, voluminiösen Niederschlag, der bald dichter wird und sich in einen dunkelgrün gefärbten Niederschlag von glitzernden, flachen Prismen verwandelt.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes zeigte, dass in der That die erwartete Kupferverbindung $(C_9H_7O_2)_2Cu$ vorlag:

	Gefunden	Berechnet
C	60.11	60.47 pCt.
H	4.74	3.92 »
Cu	17.36	17.69 »

Charakteristisch für diesen Aldehyd ist die Leichtigkeit, mit welcher er sich mit primären, aromatischen Basen, wie Anilin, Toluidin oder Naphtylamin zu anilidartigen (dem Benzalanilin $C_6H_5 . CH : N . C_6H_5$ entsprechenden) Verbindungen

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH : NR$$

vereinigt. Löst man die Natriumverbindung in Wasser und fügt dazu die Lösung irgend eines Anilinsalzes, so erstarrt die Mischung sofort zu einem gelben, krystallinischen Brei, den man absaugt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die in kaltem Alkohol ziemlich schwer lösliche Verbindung scheidet sich dann beim Erkalten in kurzprismatischen oder blättchenartigen Krystallen von gelber Farbe und dem Schmelzpunkt 140—141° ab. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden, mit der Formel $C_9H_8O(:NC_6H_5)$ übereinstimmenden Werth:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{13}ON$
N	6.53	6.28 pCt.

Das Paratoluidid, $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH(NC_7H_7)$, in ähnlicher Weise dargestellt und aus siedendem Eisessig umkrystallisirt, bildet intensiv gelbgefärbte Kryställchen; die Verbindung schmilzt, nicht ganz scharf, bei 160—163°.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}NO$
C	81.13	81.01 pCt.
H	6.76	6.33 »

Das β-Naphtalid, $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH(NC_{10}H_{7\beta})$, bildet kleine, bronzefarbene, bei 180—182° schmelzende und in fast allen Lösungsmitteln schwer lösliche Kryställchen.

	Gefunden		Ber. für $C_{19}H_{15}NO$
C	83.41	83.52	83.52 pCt.
H	5.90	5.91	5.49 »

Nachdem C. Beyer [1]) vor Kurzem gezeigt, dass die Anilide der β-Diketone in Chinolinbasen überführbar sind, lag es nahe, auch bei diesen Verbindungen die entsprechende Umwandlung zu versuchen. Wie das Anilid des Benzoylacetons γ-Phenylchinaldin liefert, so hätte man aus dem Anilid des Benzoylaldehyds die Bildung des wegen seiner Beziehungen zu den Chininbasen interessanten γ-Phenylchinolins erwarten dürfen. Einige Versuche, die Hr. Dr. Beyer in dieser Richtung anzustellen die Freundlichkeit hatte, haben indess nicht zu dem erwarteten Resultat geführt, indem weder durch Erhitzen des Anilids für sich noch mit concentrirter Schwefelsäure die erwartete Chinolinbase erhalten werden konnte. Durch trockene Destillation des Anilids wurde ein anfangs flüssiges, nachher erstarrendes Destillat erhalten, das zum grössten Theil aus unverändertem Anilid bestand. Weitere Versuche über diesen Gegenstand wünscht sich Hr. Dr. Beyer vorzubehalten.

[1]) Diese Berichte XX, 1767.

463. L. Claisen und O. Manasse: Beiträge zur Kenntniss der Nitrosoketone.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Wie vor Kurzem[1]) mitgetheilt wurde, gelingt es leicht, die bisher nur aus den nitrososubstituirten Acetessigäthern darstellbaren Nitrosoketone direct aus den Ketonen zu gewinnen, indem man letztere mit Amylnitrit und Natriumäthylat behandelt. So wurde aus Acetophenon und Amylnitrit nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + NO . OC_5H_{11} + NaOC_2H_5 = C_6H_5 . CO . CH: N . ONa + C_2H_5OH + C_5H_{11}OH$$

das Nitrosoacetophenon[2]) erhalten, über dessen Eigenschaften und Verhalten wir nachfolgend einiges Nähere mittheilen.

Zur Darstellung dieses Körpers wird Natrium (1 Atom) in der 20 fachen Menge Alkohol gelöst und dieser Lösung unter sorgfältiger Abkühlung zunächst das Amylnitrit (1 Molekül) und darauf portionenweise das Acetophenon (1 Molekül) zugefügt. Die Mischung wird dann in gut zugestopften Gefässen (um das Entweichen von Aethylnitrit zu verhindern) einen bis 2 Tage stehen gelassen, worauf man das reichlich ausgeschiedene rothbraune Natriumsalz absaugt und mit Aether auswäscht. Das an der Luft getrocknete Salz löst man in Eiswasser, fügt die theoretische Menge Eisessig hinzu, saugt den gelblich weissen Niederschlag ab und krystallisirt ihn, zur Entfernung von etwas beigemengter Benzoësäure, aus wenig heissem Chloroform oder Essigäther um. Die Ausbeute an Natriumsalz beträgt etwa 70 pCt., an freiem Nitrosoketon etwa 50 pCt. der berechneten. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgende mit der Formel $C_8H_7O_2N$ genügend übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	64.43	64.49 pCt.
H	4.70	5.04 »
N	9.39	9.43 »

Aus langsam verdunstender Chloroformlösung krystallisirt dieses Nitrosoketon in farblosen oder schwachgelben glänzenden Prismen, die nach den im Laboratorium des Hrn. Prof. Groth von Hrn. Dr. Liweh freundlichst ausgeführten Messungen dem monosymmetrischen

[1]) Diese Berichte XX, 656.

[2]) Ein Derivat dieses Nitrosoketons, das Phenylglyoxim $C_6H_5 . C(NOH) . CH(NOH)$, ist schon vor längerer Zeit von Schramm aus Dibromacetophenon und Hydroxylamin erhalten worden: vergl. diese Berichte XVI, 2186.

System angehören (a : b : c = 2.762 : 1 : 2.146; $\beta = 66^0\ 54'$. Beobachtete Formen: 0 P (001); ∞ P ∞ (100); ∞ P (110); + P ∞ ($\bar{1}$01); + 2 P ∞ ($\bar{2}$01). Krystalle tafelförmig durch Vorwalten der Basis 0 P (001). Ausser den genannten Flächen tritt stets noch eine Hemipyramide auf, der wahrscheinlich das Zeichen — P (111) zukommt.

	Beobachtet	Berechnet
001 : 100 =	*66° 54′	—
100 : 110 =	*68° 31′	—
001 : $\bar{1}$01 =	*45° 48′	—
001 : $\bar{2}$01 =	74° 58′	74° 43′
110 : 20$\bar{1}$ =	74° 3′	73° 18′
110 : 001 =	83° 4′	82° 32′

Vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis. Durch die Spaltungsfläche ist eine Axe sichtbar. Die Symmetrieebene ist auch optische Axenebene).

In kaltem Wasser ist der Körper nur wenig, in siedendem leichter löslich; aus der mit heissem Wasser versetzten alkoholischen Lösung scheidet er sich beim Erkalten in prächtigen, glänzenden, dünnen Prismen ab, die das Gefäss der ganzen Länge nach erfüllen. Die Substanz schmilzt, nicht ganz scharf, bei 126—128° und zersetzt sich bei etwa 155° unter Gelbfärbung und Gasentwickelung.

Das Nitrosoketon ist eine ziemlich starke Säure, die von wässerigen Alkalien und selbst Alkalicarbonaten leicht und mit gelber Farbe gelöst wird. Das trockene Natriumsalz, wie es direct bei der Darstellung des Nitrosoketons gewonnen wird, ist leicht zersetzlich; an einer Stelle mit einem heissen Gegenstande berührt, verpufft es durch die ganze Masse hindurch unter Verbreitung intensiven Blausäuregeruches, ebenso beim Auftropfen einer Spur Schwefelsäure, Salpetersäure oder Brom etc. Dabei hinterbleibt ein weisser Rückstand von benzoësaurem Natrium, so dass die Zersetzung zweifellos nach folgender Gleichung stattfindet:

$$C_6H_5 . CO . \boxed{CH : N} . ONa = C_6H_5 . COONa + CNH.$$

Dieselbe Zersetzung findet, obwohl langsamer, auch beim Kochen des Nitrosoketons mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge statt; nach zweitägigem Erhitzen des Ketons (1 Molekül) mit 2 Molekülen Normalnatronlauge fand sich die ganze Menge desselben in Cyannatrium und benzoësaures Salz umgewandelt.

In ähnlicher Weise wird auch das Nitrosoketon beim Erhitzen für sich gespalten; als wir einige Gramm der Verbindung aus einem kleinen Retörtchen destillirten, erhielten wir ein krystallinisches, stark

nach Blausäure riechendes Destillat, das zum weitaus grössten Theile aus Benzoësäure bestand, ausserdem aber einen Körper enthielt, der beim Behandeln mit Alkalicarbonaten ungelöst zurückblieb und durch seinen charakteristischen Geruch, sowie durch seinen niedrigen Schmelzpunkt (33°) leicht als Benzoylcyanid, $C_6H_5 . CO . CN$, erkannt werden konnte. Dieses Auftreten von Benzoylcyanid machte es wahrscheinlich, dass das Nitrosoketon beim Erhitzen nicht direct in Benzoësäure und Blausäure, sondern zunächst nach dem Schema

$$C_6H_5 . CO . C \,|\, H \,|\, : N \,|\, OH \,| = C_6H_5 . CO . CN + H_2O$$

in Benzoylcyanid und Wasser zerlegt wird, die sich erst nachträglich zu den ersterwähnten Zersetzungsproducten umsetzen. In der That gelang es denn auch leicht, durch gleichzeitige Anwendung wasserentziehender Mittel diese secundäre Umsetzung zu vermeiden und fast die gesammte Menge des Nitrosoketons in Benzoylcyanid überzuführen. Erwärmt man z. B. Nitrosoacetophenon mit Essigsäureanhydrid einige Stunden auf dem Wasserbade und unterwirft die Mischung dann der Destillation, so steigt, nachdem die Essigsäure überdestillirt ist, das Thermometer gleich auf 200° und von da bis 212° destillirt ein farbloses Oel, das beim Abkühlen mit Eiswasser zu den schönen, bei 33° schmelzenden Krystallen des Benzoylcyanids erstarrt. Viel lebhafter wirkt Acetylchlorid ein, so dass man die Substanzen unter guter Abkühlung zusammenmischen muss; das Nitrosoketon löst sich zunächst auf und erstarrt dann zu einer krystallinischen Masse, wahrscheinlich einer Acetylverbindung, wie solche sich bekanntlich auch aus manchen Aldoximen und Ketoximen bei entsprechender Behandlung bilden; diese Acetverbindung kann dann durch weiteres Erhitzen (Destilliren) leicht in Essigsäure und Benzoylcyanid zerlegt werden. Die Ausbeute an letzterem ist von beiden Fällen die bessere bei Anwendung des Acetylchlorids und beträgt etwa 60 bis 70 pCt. der berechneten.

Diese Ueberführung des Nitrosoacetophenons in ein Säurecyanid entspricht vollkommen den von Victor Meyer und seinen Schülern bewirkten Umwandlungen der Adoxime, R . CH : N . OH, in Alkylcyanide, R . CN. Um festzustellen, ob eine solche Umwandlung auch bei anderen nitrosirten Methylketonen, R . CO . CH : N . OH, stattfindet, und in der Hoffnung, dadurch einen neuen Ausgangspunkt für die Synthese der von dem Einen von uns entdeckten Gruppe der α-Ketonsäuren, R . CO . COOH, zu gewinnen, haben wir das Nitrosoaceton derselben Behandlung unterzogen und uns überzeugt, dass dabei entsprechend der Gleichung $CH_3 . CO . CH : NOH - H_2O = CH_3 . CO . CN$ in reichlicher Menge Acetylcyanid gebildet wird. Aus dem zwischen 90—105° übergegangenen Antheil des Destillates konnte durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure leicht das schön

krystallisirende, bei 124⁰ schmelzende Amid der Brenztraubensäure[1]), $CH_3 . CO . CO . NH_2$, erhalten werden.

Auf dem so leicht stattfindenden Uebergange des Nitrosoacetophenons in Benzoylcyanid beruht offenbar auch die tiefdunkelviolette und nachher blaue Färbung[2]), welche eintritt, wenn eine Lösung des Nitrosoketons in gewöhnlichem (thiophenhaltigem) Benzol mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt wird. Ebenso haben wir uns überzeugt, dass dieselbe gelbe bezw. orangerothe Färbung, die durch Zufügen von Phenol zu einer Lösung von Nitrosoaceton[3]) bezw. Nitrosoacetophenon[4]) in concentrirter Schwefelsäure bewirkt wird, in gleicher Stärke und Nuance auch auftritt, wenn man statt der erwähnten Nitrosoketone Acetylcyanid bezw. Benzoylcyanid anwendet. Alle diese Färbungen scheinen also nicht den Nitrosoketonen selbst zuzukommen, sondern durch die aus ihnen entstehenden Säurecyanide bedingt zu sein.

Die im Vorherigen beschriebene schrittweise Ueberführung des Acetophenons in Benzoylcyanid kann übrigens auch direct bewirkt werden, wenn man zu einem auf dem Wasserbade erwärmten Gemisch von Acetophenon (1 Molekül) und überschüssigem Acetylchlorid (3 Molekülen) Amylnitrit (1 Molekül) allmählig zutropfen lässt. Das unter lebhafter Reaction und Salzsäureentwickelung sich bildende Nitrosoketon wird durch das überschüssig vorhandene Acetylchlorid sofort weiter in Benzoylcyanid umgewandelt, und eine einmalige Destillation genügt, um aus dem bräunlich gefärbten Reactionsproduct reines, bei 208—212⁰ siedendes Benzoylcyanid, etwa 65—70 pCt. der berechneten Menge abzuscheiden. Mit der Ausdehnung dieser nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + NO . OC_5H_{11} + 2C_2H_3O . Cl =$$
$$C_6H_5 . CO . CN + C_2H_3O_2 . C_5H_{11} + C_2H_4O_2 + 2HC$$

sich vollziehenden Reaction auf andere Ketone und Aldehyde sind wir zur Zeit noch beschäftigt.[5])

---

[1]) Claisen und Shadwell, diese Berichte XI, 1566.

[2]) Claisen, diese Berichte XII, 1505. Bei dieser Gelegenheit mag eine andere charakteristische Thiophenreaction erwähnt werden; fügt man zu 10 bis 20 ccm käuflichen Benzols ein Paar Tropfen Amylnitrit und dazu etwas Schwefelsäure und schüttelt heftig, so dass sich die Schwefelsäure an den Wandungen vertheilt, so nimmt letztere eine anfänglich braunrothe, nachher intensiv dunkelviolette Färbung an. Reines Benzol zeigt diese Reaction nicht.

[3]) V. Meyer und J. Züblin, diese Berichte XI, 696.

[4]) Vergl. die frühere Mittheilung, diese Berichte XX, 656.

[5]) Für das auf andere Weise leicht zu bereitende Benzoylcyanid ist diese Bildungsweise nur von theoretischem Interesse; dagegen dürfte sich dieses Verfahren wohl dazu eignen, die nach der Friedel-Crafts'chen Reaction eicht darstellbaren Homologen des Acetophenons, wie Tolyl- und Xylylmethylketon, in die homologen Säurecyanide und α-Ketonsäuren umzuwandeln. Eine

Von sonstigen Umwandlungen des Nitrosoacetophenons haben wir noch die Zersetzung studirt, die es mit schwefliger Säure erleidet. Wie Diazobenzol sich mit letzterer zu einer Diazosulfonsäure verbindet

$$C_6H_5 . N:N . OH + SO_2 = C_6H_5 . N:N . SO_3H,$$

so hofften wir durch Einwirkung von schwefliger Säure auf das Nitrosoketon zu einer entsprechenden additionellen Verbindung $C_6H_5 . CO . CH:N . SO_3H$ zu gelangen, von der wir erwarteten, dass sie sich in schwefelsaures Ammoniak und den benzoylirten Formaldehyd $C_6H . CO . COH$ würde spalten lassen. In der That wirkt schweflige Säure leicht auf das Nitrosoketon ein; in eine wässerige Lösung des Natriumsalzes eingeleitet, fällt sie zunächst das Nitrosoketon aus, das sich indess nach längerem Stehen wieder auflöst, während gleichzeitig die früher dunkelgelbe Lösung eine hellere Färbung annimmt. Die von dem ungelöst bleibenden Rest abfiltrirte Flüssigkeit scheidet, wenn man sie einige Tage stehen lässt, einen reichlichen, aus weissen Prismen und Nädelchen bestehenden Niederschlag ab, der in Wasser wie auch in anderen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist und alle Charaktere einer starken Säure besitzt. Die Analysen ergaben folgende, am nächsten mit der Formel $C_8H_{11}O_5NS$ übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet für $C_8H_{11}O_5NS$	Gefunden	
C	41.20	40.72	40.73 pCt.
H	4.72	4.97	4.96 »
N	6.00	5.72	5.72 »
S	13.73	14.07	13.73 »

Danach scheint also nicht eine einfache additionelle Verbindung, sondern ein wasserstoffreicheres Reductionsproduct entstanden zu sein, was ja wohl erklärlich ist, wenn man sich erinnert, dass auch die obige Diazosulfonsäure sich bei längerer Berührung mit schwefligsaurem Alkali in ein ebensolches Reductionsproduct (Hydrazinsulfosäure $C_6H_5 . NH . NH . SO_3H$) umwandelt. Wir werden den Körper noch weiter untersuchen, um festzustellen, ob ihm in der That diese unseres Erachtens wahrscheinlichste Constitutionsformel

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . NH . SO_3H + H_2O$$

zukommt. Ebenso werden wir uns mit dem Verhalten des Nitrosoketons gegen Salzsäure beschäftigen und versuchen, ob es sich dadurch in salzsaures Hydroxylamin und den Benzoylformaldehyd $C_6H_5 . CO . COH$ zerlegen lässt.

---

andere Methode zur Ueberführung solcher aromatischer Methylketone in α-Ketonsäuren, beruhend auf der Oxydation mit Kaliumferricyanid, ist kürzlich von **Buchka** und **Irish** mitgetheilt worden (Diese Berichte XX, 386 und 1762), doch scheint uns nach einigen vergleichenden Versuchen beim Acetophenon das obige Verfahren den Vorzug zu verdienen.

464. Emil Fischer und Albert Steche: Methylirung der Indole. II.

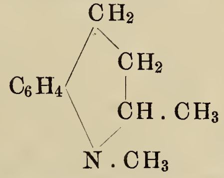
(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 15. Juli.)

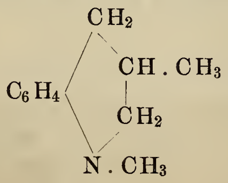
Das Methylketol verwandelt sich, wie früher mitgetheilt wurde, bei der Behandlung mit Jodmethyl in eine tertiäre Base $C_{11}H_{13}N$, welche ein Derivat des Chinolins zu sein schien. Diese Vermuthung hat sich bestätigt.

Die Verbindung nimmt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure zwei Atome Wasserstoff auf, und die so entstehende Base $C_{11}H_{15}N$ ist unzweifelhaft ein Dimethyltetrahydrochinolin, welches ein Methyl am Stiffstoff, das zweite im Seitenring an Kohlenstoff gebunden enthält. Die Verbindung siedet constant bei 239° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Sie liefert bei der weiteren Behandlung mit Jodmethyl das quaternäre Ammoniumjodid $C_{11}H_{15}N . CH_3J$, welches bei 250—251° unter Zersetzung schmilzt. Ihr schön krystallisirendes gelbes Pikrat schmilzt bei 161—62°.

Eine Base der gleichen Zusammensetzung ist bereits von O. Doebner und W. v. Miller durch Methylirung des Tetrahydrochinaldins dargestellt[1]) und besitzt folgende Constitution:



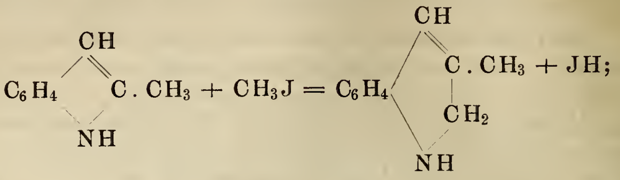
Hr. Doebner hatte die Güte, uns eine Probe dieses Präparates zu übersenden. Ein genauer Vergleich desselben mit unserer Base hat die völlige Verschiedenheit beider Producte ergeben. Diese Isomerie kann nur durch die Stellung der einen Methylgruppe bedingt sein; da die letztere aus dem Methylketol herstammt, so ist es im hohen Grade wahrscheinlich, dass das neue Dimethyltetrahydrochinolin ein Derivat des β-Methylchinolins ist und folgende Constitution besitzt:

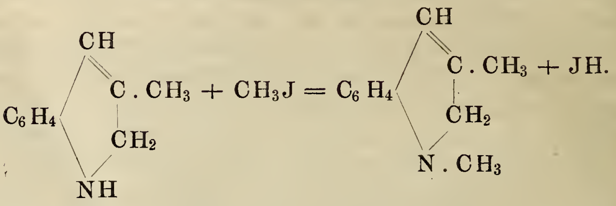


---

[1]) Diese Berichte XVI, 2468

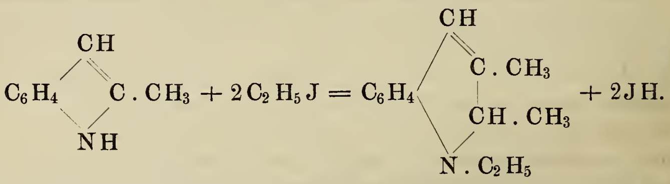
Wir glauben dementsprechend die Wirkung des Jodmethyls auf das Methylketol in folgender Weise auffassen zu müssen:

1) 

2) 

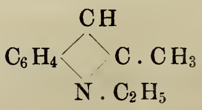
Der Vorgang ist also wesentlich verschieden von der Umwandlung des Pyrrols in Pyridinderivate, wobei nach den Untersuchungen von Ciamician und Silber[1]) der Eintritt des fünften Kohlenstoffatoms in der Metastellung zum Stickstoff erfolgt.

Aehnlich dem Jodmethyl wirken andere Halogenalkyle auf die Indole ein. Erhitzt man z. B. Methylketol in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von Jodäthyl 15 Stunden im Wasserbade, so wird es vollständig verändert. Das Reactionsproduct ist aber hier ein Gemenge von zwei Körpern, welche ungefähr zu gleichen Theilen entstehen. Der eine hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{17}N$ und ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Dihydroäthyldimethylchinolin, welches aus dem Methylketol in folgender Art entstehen kann:



Die Base siedet constant bei 255—57° (Faden im Dampf). Ihr Jodmethylat schmilzt bei 189° (uncorr.).

Das zweite Product ist Aethylmethylketol:



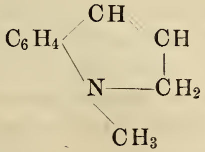
---

[1]) Diese Berichte XX, 191.

Es siedet bei 287—288° (Quecksilberfaden ganz im Dampf, Barometerstand 752 mm), färbt den Fichtenspan roth, giebt ein dunkelrothes Pikrat und löst sich nicht in verdünnten Säuren.

Benzylchlorid erzeugt ebenfalls aus dem Methylketol eine Chinolinbase, aber in viel geringerer Menge als die zuvor erwähnten Alkyljodide. Ganz anders verhalten sich Benzalchlorid und Benzotrichlorid; das erstere wirkt wie Bittermandelöl[1]), das zweite wie Benzoylchlorid[2]).

Bei den Isomeren des Methylketols ist für die Chinolinbildung eine höhere Temperatur nöthig. So wird das Pr-1-Methylindol von Jodmethyl bei 100° kaum angegriffen; beim 12stündigen Erhitzen auf 120° liefert es dagegen in reichlicher Menge eine Base, welche wahrscheinlich das Methyldihydrochinolin



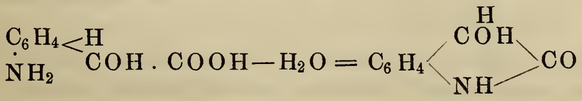
ist. Die ausführliche Beschreibung unserer Versuche wird demnächst in Liebig's Annalen erscheinen.

---

465. C. Engler und E. Wöhrle: Eine neue Methode zur Darstellung der Mandelsäure und ihrer Derivate.

(Eingegangen am 14. Juli.)

In der Absicht, vom Acetophenon zum Dioxindol zu gelangen, habèn wir das Verhalten des Acetophenondibromides und dessen Nitroderivate gegen kaustische Alkalien einer Untersuchung unterworfen, denn es darf erwartet werden, dass Orthonitroacetophenondibromid mit Kalilauge Orthonitromandelsäure und diese durch Reduction eine Amidosäure liefert, aus welcher durch Wasserabspaltung leicht Dioxindol entsteht:



(Amidomandelsäure.) (Dioxindol.)

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2988.

[2]) Diese Berichte XX, 815.

Um die Bedingungen des Ueberganges vom Acetophenon zur Mandelsäure kennen zu lernen, haben wir zunächst das Acetophenondibromid der Einwirkung von Kalilauge unterworfen und sind dabei unter Einhaltung des unten beschriebenen Verfahrens ziemlich glatt zur Mandelsäure gelangt. Schon Hunnius[1]) hat die Einwirkung der Kalilauge auf Acetophenondibromid versucht, dabei aber nur einen harzartigen, aromatisch riechenden Körper erhalten, der bei der Sublimation Benzoësäure lieferte.

Trägt man gepulvertes Acetophenondibromid in verdünnte Kalilauge (1 : 20) ein, so löst es sich nach längerem Stehen grösstentheils schon in der Kälte, rasch und vollständig dagegen erst bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade auf. Aus der braungefärbten, mittelst Thierkohle leicht zu entfärbenden Flüssigkeit lässt sich nach Ansäuern mit Salzsäure mittelst Aether ein gelbes Oel extrahiren, welches nach einigem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrt. Die feste Masse lässt sich aus Aether oder Wasser leicht umkrystallisiren, ist auch in Alkohol löslich und zeigt in reinem Zustand den Schmelzpunkt 118°. Die Analyse ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. auf $C_8H_8O_3$
C	63.08	62.82	63.16 pCt.
H	5.64	5.42	5.26 »

Demnach verläuft die Reaction bei Einwirkung von Kalilauge auf Acetophenondibromid nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CHBr_2 + 2KOH = C_6H_5.C{<}^{H}_{OH}.COOH + 2KBr$$

(Mandelsäure.)

Zunächst sollte das Dioxyacetophenon $C_6H_5.CO.CH(OH)_2$ erwartet werden, welches sich jedoch, als nicht existenzfähig, sofort in die isomere Mandelsäure umsetzt.

Die Ausbeute an Mandelsäure ist eine sehr gute, beträgt nach einem Versuch im Kleinen mindestens 75 pCt. der theoretischen und es ist damit bei der leichten Gewinnung des Acetophenondibromids eine bequeme Methode zur Darstellung von Mandelsäure gegeben.

Wendet man statt Kalilauge Sodalösung an, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Einwirkung statt und erst beim Kochen tritt Lösung und Umsetzung ein. Benzoylameisensäure jedoch, deren Bildung Hunnius vermuthet, konnten wir bei unserer Arbeitsweise nicht wahrnehmen. Dagegen gab das Product, welches aus der angesäuerten Flüssigkeit mittelst Aether extrahirt wurde, durch Umkrystallisiren aus Wasser grosse Mengen von Benzoësäure.

---

[1]) Diese Berichte X, 2011.

Die bereits von C. Beyer[1]) dargestellte Metanitromandelsäure, $C_6H_4 . NO_2 . C\overset{H}{O}H . CO_2H$, erhält man leicht, wenn man Kalilauge in oben beschriebener Weise auf das Metanitroacetophenondibromid einwirken lässt. Die Säure bildet kleine farblose körnige Kryställchen, welche sich in Alkohol, Aether oder Wasser leicht lösen und am besten aus einem der beiden letzteren Lösungsmittel umkrystallisiren lassen. Schmelzpunkt 120°. Resultate der Analyse:

	Gefunden				Ber. auf
	I.	II.	III.	IV.	$C_8H_7NO_5$
C	49.08	49.01	—	—	48.73 pCt.
H	3.85	3.89	—	—	3.55 »
N	—	—	6.99	7.39	7.11 »

Das Silbersalz obiger Säure stellt man dar durch Erwärmen ihrer concentrirten wässrigen Lösung mit frischgefälltem Silberoxyd. Aus der heissfiltrirten Lösung scheidet es sich in Form glänzender weisser Krystallnadeln ab. Eine Silberbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. auf $C_8H_6NO_5Ag$
Ag	35.73	35.53 pCt.

Orthonitromandelsäure. Die Einwirkung der Kalilauge auf Orthonitroacetophenondibromid geht besonders leicht und rasch von statten. Schon in der Kälte tritt vollständige Lösung und Zersetzung ein, wenn das Dibromid mit ganz verdünnter Kalilauge (1 : 40) übergossen wird. Durch Ausschütteln der angesäuerten Flüssigkeit mit Aether und Verdunsten des letzteren erhält man ein gelbes Oel, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Aus Chloroform umkrystallisirt, erhält man das Product, welches sich auch leicht in Wasser, Alkohol, Aether auflöst, in Form kleiner Kryställchen, die bei 140° schmelzen, doch schon bei längerem Erhitzen auf wenig über 100° sich zersetzen, und die folgende Zusammensetzung zeigen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	48.43	—	48.73 pCt.
H	3.99	—	3.55 »
N	—	7.46	7.11 »

Durch Reduction dieser Orthonitromandelsäure in wässriger Lösung mit Zinn und Salzsäure lässt sich nach dem üblichen Verfahren das salzsaure Salz einer Amidoverbindung darstellen, welches sowohl in Wasser und Säuren, als auch in Alkalien löslich ist. Durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Aether erhält man es zwar in Gestalt eines aus deutlichen Krystallconglomeraten bestehenden Nieder-

[1]) Diese Berichte XVIII, Ref. 438.

schlages, es ist jedoch in trocknem Zustande nur wenig beständig und wird in Wasser theilweise unlöslich. Wir halten dasselbe für das salzsaure Salz der Orthoamidomandelsäure, wenngleich die Chlorbestimmung, jedenfalls in Folge der Unbeständigkeit des Salzes, nur 16.7 statt 17.4 pCt. (auf $C_8H_9NO_3, HCl$ berechnet) ergab. Die bisher behauptete Unbeständigkeit der Orthoamidomandelsäure erscheint hierdurch theilweise bestätigt, doch halten wir diese Unbeständigkeit nicht für so bedeutend, dass es nicht gelingen sollte, Salze der Säure darzustellen.

Die Producte, welche sich bei der Umsetzung des salzsauren Salzes der *o*-Amidomandelsäure bilden, haben wir noch nicht genügend von einander trennen und näher untersuchen können, doch scheint unter denselben zweifellos das Dioxindol vertreten zu sein, da die Reactionen dieses Körpers (Violettfärbung der alkoholischen Lösung mit Ammoniak, Bittermandelölgeruch beim Erhitzen des Silbersalzes) deutlich auftreten.

Karlsruhe, im Juli 1887.

466. C. Hoffmann: Notiz über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetamid.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Das Aethenylamidoxim, welches bisher durch Einwirkung von Acetonitril auf Hydroxylamin dargestellt worden ist [1]), bildet sich auch, sobald eine wässerige Lösung von Acetamid und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur sich überlassen bleibt; ja selbst salzsaures Hydroxylamin reagirt schon unter den genannten Bedingungen auf Acetamid. Die Ansicht Janny's und V. Meyer's [2]), welche annehmen, dass nur dann ein Sauerstoffatom durch Hydroxylamin angreifbar sei, sobald es mit beiden Valenzen an ein Kohlenstoffatom gekettet ist, findet dadurch eine weitere Bestätigung, und es ist vorauszusehen, dass auch andere Säureamide mit Hydroxylamin unter Bildung von Amidoximen reagiren werden.

Eine wässerige Lösung, die man mit den äquivalenten Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Acetamid bereitet hat, zeigt bereits nach mehreren Stunden eine tiefrothe Färbung, sobald man sie

---

1) Diese Berichte XVII, 2746.

2) Diese Berichte XV, 2783; XVI, 167.

mit Eisenchlorid versetzt. Diese Färbung tritt intensiver auf, wenn man eine Lösung, die mehrere Tage stehen gelassen wurde, mit diesem Reagenz behandelt. Eine solche Lösung erleidet auch heftige Zersetzung, sobald man sie erwärmt. Fehling'sche Lösung wird von ihr nicht mehr reducirt, sondern dieselbe bringt einen grünen Niederschlag zur Fällung, dessen Kupfergehalt ich analytisch bestimmte.

0.2251 g Substanz lieferten 0.09445 g Kupfer.

	Ber. für $C_2H_5N_2O . Cu . OH$	Gefunden
Cu	41.25	41.96 pCt.

Zwar gelang es mir bisher noch nicht, das Aethenylamidoxim oder ein Salz dieser Base zu isoliren, da die Zersetzlichkeit dieser Körper gegenüber Wasser eine sehr grosse ist. Aber meine Bestrebungen werden auch in Zukunft dahin gehen, diese Arbeit zunächst zum Abschlusse zu bringen. Sobald dieser erreicht sein wird, werden weitere Mittheilungen folgen.

Dresden, Polytechnikum. Laboratorium des Prof. R. Schmitt.

---

467. Peter Griess und G. Harrow: Ueber die Einwirkung aromatischer Diamine auf Zuckerarten.

[Zweite Notiz.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

In dem Nachfolgenden beabsichtigen wir die kurzen, in unserer ersten Mittheilung[1]) über den obigen Gegenstand gemachten Angaben etwas zu vervollständigen, und ausserdem möchten wir auch noch verschiedene neue Beobachtungen anführen, welche wir bei dem weiteren Studium desselben gemacht haben.

Traubenzucker und *o*-Diamidobenzol.

Die zwischen diesen beiden Körpern stattfindende Reaction ist nicht so einfach, wie wir früher anzunehmen geneigt waren, und sie ist auch verschieden, je nachdem dieselbe in Abwesenheit oder bei gleichzeitiger Gegenwart von Säuren stattfindet. Während nämlich im ersten Falle, indem zwei Moleküle Zucker mit einem Molekül *o*-Diamidobenzol direct zusammentreten, nur eine einzige neue Verbindung gebildet wird, entstehen im letzteren Falle wenigstens drei, von denen wir jedoch erst zwei genauer untersucht haben. Es bilden sich die

---

[1]) Diese Berichte XX, 281.

letzteren, indem sich der Zucker und das *o*-Diamidobenzol nur zu je einem Molekül mit einander vereinigen, jedoch unter gleichzeitiger Abgabe von zwei Atomen Wasserstoff und einem resp. zwei Molekülen Wasser.

Bezüglich der für diese verschiedenen neuen Verbindungen in der nachstehenden Beschreibung gewählten Namen und Constitutionsformeln möchten wir bemerken, dass diese nur als vorläufige zu betrachten sind und dass über deren Berechtigung erst eine eingehendere Untersuchung zu entscheiden hat.

Digluco-*o*-Diamidobenzol,

$$C_{18}H_{32}N_2O_{12} = C_6H_4 <\begin{matrix} N : C_6H_{12}O_5 \\ N : C_6H_{12}O_5 \end{matrix} + 2H_2O.$$

Mit diesem Namen bezeichnen wir die bei Abwesenheit von Säuren aus *o*-Diamidobenzol entstehende Verbindung. Ihre Bereitung geschieht, indem man einfach die wässrigen Lösungen von zwei Molekülen Traubenzucker und einem Molekül *o*-Diamidobenzol mit einander vermischt, die Mischung mit Thierkohle entfärbt, darauf auf dem Wasserbade zum Syrup eindampft und letzteren dann mit starkem Alkohol versetzt. Wird nun der sofort entstehende voluminöse, weisse, krystallinische Niederschlag durch Filtration von der Mutterlauge befreit und dann noch mehreremale aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt, so stellt derselbe die neue Verbindung in einem vollkommen reinen Zustande dar. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet nach der Formel $C_6H_4 <\begin{matrix} N : C_6H_{10}O_5 \\ N : C_6H_{10}O_5 \end{matrix} + 2H_2O$	Gefunden
C	46.15	46.27 pCt.
H	6.84	7.15 »
N	5.98	6.17 »

Betreffs des in dieser Verbindung angenommenen Krystallwassers haben wir uns überzeugt, dass sich dasselbe nicht vollständig genau bestimmen lässt. Wurde nämlich die über Schwefelsäure getrocknete Substanz im Wasserbade längere Zeit erwärmt, so fand nur ein Gewichtsverlust von 5.4 pCt. statt, wogegen dieser, gemäss obiger Formel, 7.7 pCt. betragen haben sollte. Bei stärkerem Erhitzen tritt allmähliche Zersetzung ein. Das Digluco-*o*-Diamidobenzol krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, die schon in kaltem Wasser leicht löslich sind, dagegen nahezu ganz unlöslich in starkem Alkohol und Aether. Es hat einen stark bitteren Geschmack. Beim Erhitzen in einer Probirröhre verkohlt es unter Bildung eines gelblichen, nach verbrennendem Zucker riechenden Rauches. Durch Erwärmen mit Alkalien und Mineralsäuren wird es leicht zersetzt, wobei jedoch, wie

es scheint, keine einfache Spaltung in Zucker und *o*-Diamidobenzol stattfindet. Es reducirt die Fehling'sche Lösung und dreht, eigenthümlicherweise, die Polarisationsebene des Lichtes stark nach links. Durch Zusatz von Eisenchlorid wird seine wässrige Lösung intensiv gelbroth gefärbt.

Anhydrogluco-*o*-Diamidobenzol,

$$C_{12}H_{14}N_2O_4 + 2\,H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N:CH \\ | \\ N:C.(CH.OH)_3.CH_2.OH \end{matrix}\right. + 2\,H_2O.$$

Diese und die nachher folgende Verbindung, bilden sich gleichzeitig, wenn man Traubenzucker in Gegenwart von etwas Säure auf *o*-Diamidobenzol einwirken lässt, wobei man am besten so verfährt, dass man zwei Gewichtstheile des ersteren, in etwas Wasser gelöst, mit einer ebenfalls concentrirten wässerigen Lösung von 1 Molekül essigsaurem *o*-Diamidobenzol vermischt und die filtrirte Mischung dann längere Zeit, an einem etwa 30° warmen Orte, unter zeitweiliger Wiederersetzung des verdampfenden Wassers, sich selbst überlässt. Nach dem Verlaufe von etwa 8 Tagen bemerkt man, dass sich aus der Flüssigkeit eine ansehnliche Menge bräunlich gefärbter Krystalle abgeschieden haben, die sich allmählich noch weiter vermehren, bis nach etwa einem Monate die Reaction als beendet zu betrachten ist. Die ausgeschiedenen Krystalle bestehen vollständig aus der in Rede stehenden Verbindung, während das nachher zu beschreibende Gluco-*o*-Diamidobenzol in der davon abfiltrirten Mutterlauge verbleibt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Anwendung von Thierkohle wird erstere leicht rein erhalten.

Die Analyse des so dargestellten und bei 100° getrockneten Anhydrogluco-*o*-Diamidobenzols ergab:

	Ber. für $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\right\rangle C_6H_{10}O_4$	Gefunden
C	57.60	57.89 pCt.
H	5.60	5.97 »
N	11.20	11.29 »

Die nur an der Luft getrocknete Substanz verlor bei 100° 12.7 pCt. Krystallwasser, während die Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\right\rangle C_6H_{10}O_4 + 2\,H_2O$$

12.59 pCt. verlangt.

Mehrere Eigenschaften des Anhydrogluco-*o*-Diamidobenzols sind bereits in unserer ersten bezüglichen Notiz erwähnt worden. Dasselbe

bildet schöne, weisse, glänzende Nadeln, die in kochendem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind, daraus aber beim Erkalten fast vollständig auskrystallisiren. In Aether ist es ganz unlöslich. Gegen verdünnte Salzsäure verhält es sich wie eine schwache Base, indem es darin leicht löslich ist und daraus durch Ammoniak wieder abgeschieden wird. Durch längeres Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser erleidet es Zersetzung und zwar im letzteren Falle unter Bildung einer rothen, in Wasser unlöslichen basischen Verbindung. Es hat einen bitteren Geschmack und reducirt die Fehling'sche Lösung. Durch Eisenchlorid wird es nicht gefärbt. Das Anhydrogluco-*o*-Diamidobenzol entsteht auch, wenn man das vorher beschriebene Digluco-*o*-Diamidobenzol mit sehr verdünnter Essigsäure kurze Zeit zum Kochen erhitzt, und zwar unter gleichzeitiger Bildung einer sehr bedeutenden Menge einer syrupartigen, bis jetzt noch nicht näher untersuchten Säure.

Gluco-*o*-Diamidobenzol,

$$C_6H_4{<}{}^{NH}_{NH}{>}C_6H_{10}O_5 = C_6H_4{<}{}^{NH}_{NH}{>}CH.CO.(CH.OH)_3.CH_2.OH.$$

Wie vorher erwähnt, verbleibt diese Verbindung nach dem Auskrystallisiren des soeben beschriebenen Anhydrogluco-*o*-Diamidobenzols in der ursprünglichen Flüssigkeit gelöst, nach deren genügender Concentration es ebenfalls zum grössten Theil wenigstens nach und nach auskrystallisirt.

Um dasselbe vollständig rein zu erhalten wird es auf einem Filter gesammelt, einige Male mit etwas kaltem Wasser gewaschen, dann zwischen Fliesspapier gepresst und schliesslich noch einige Male aus möglichst heissem Wasser umkrystallisirt.

Seine Analyse ergab die folgenden Resultate:

	Ber. für $C_6H_4{<}{}^{NH}_{NH}{>}C_6H_{10}O_5$	Gefunden
C	48.10	47.88 pCt.[1])
H	5.48	5.73 »

Das Gluco-*o*-Diamidobenzol bildet weisse, schmale Blättchen, die selbst in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind, in Aether aber fast gar nicht, und einen schwach bittern Geschmack besitzen. Es hat einen scharf ausgeprägten basischen Charakter und liefert mit Mineralsäuren eine Reihe Salze, die zum Theil gut krystallisiren. Sein salzsaures Salz bildet weisse, schon in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Blättchen. Auffallend ist die grosse Beständigkeit

---

[1]) Eine Stickstoffbestimmung desselben haben wir noch nicht ausführen können, was wir jedoch umsoweniger bedauern, als wir den Stickstoff in zwei der unten zu beschreibenden, ihm analog constituirten Verbindungen bestimmt und mit der Theorie übereinstimmende Resultate erhalten haben.

dieser Base. Selbst längeres Kochen mit starker Salzsäure bewirkt keine Veränderung derselben, und auch ebenso widerstandsfähig scheint sie gegen Alkalien zu sein. Auch wird die Fehling'sche Lösung nicht davon reducirt. Ihre Bildung und diejenige der zuvor beschriebenen Verbindung können durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden.

$$\underbrace{C_6H_4(NH_2)_2}_{o\text{-Diamidobenzol}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Traubenzucker}} = \underbrace{C_6H_4{<}{\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}}{>}C_6H_{10}O_5}_{\text{Gluco-}o\text{-Diamidobenzol}} + H_2O + H_2$$

$$C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_{12}O_6 = \underbrace{C_6H_4{<}{\begin{smallmatrix}N\\N\end{smallmatrix}}{\gg}C_6H_{10}O_4}_{\text{Anhydrogluco-}o\text{-Diamidobenzol.}} + 2H_2O + H_2.$$

Zu bemerken wäre jedoch, dass der diesen Gleichungen gemäss sich bildende Wasserstoff keineswegs im freien Zustande auftritt. Wozu derselbe verbraucht wird, haben wir noch nicht ermitteln können, sind jedoch der Ansicht, dass er zur Bildung noch einer anderen Substanz Verwendung findet, die, wie wir uns überzeugt haben, in der letzten Mutterlauge gelöst bleibt, aus welcher die beiden eben beschriebenen abgeschieden wurden.

Traubenzucker und *m*-*p*-Diamidotoluol.

Ueber das Verhalten dieser beiden Verbindungen zu einander ist vor Kurzem bereits eine kleine Abhandlung von O. Hinsberg veröffentlicht worden.[1]) Indem dieser Chemiker, welchem wir die Kenntniss schon so vieler anderen, interessanten, vermittelst des *m*-*p*-Diamidotoluols dargestellten Körper verdanken, eine alkoholische Lösung der letzteren Base mit Traubenzucker erwärmte, erhielt er eine in seideglänzenden Nädelchen krystallisirende Substanz, für die er die Zusammensetzung $C_7H_6{<}{\begin{smallmatrix}N:C_6H_{12}O_5\\N:C_6H_{12}O_5\end{smallmatrix}}$ ermittelte, und die sich auch durch alle ihre anderen Eigenschaften als ein vollkommenes Analogon des oben beschriebenen Digluco-*o*-Diamidobenzols zu erkennen giebt. Wir hatten dieselbe Substanz, schon ehe uns die Versuche des Hrn. Hinsberg bekannt wurden, ebenfalls bereits dargestellt, haben uns aber seither nicht weiter damit beschäftigt, wohl aber haben wir uns bemüht, durch Einwirkung von Traubenzucker auf essigsaures *m*-*p*-Diamidotoluol dem Anhydrogluco-*o*-Diamidobenzol und Gluco-*o*-Diamidobenzol ähnliche beständigere Verbindungen zu gewinnen, was uns jedoch nur theilweise gelungen ist, indem wir unter diesen Bedingungen nur die dem letzteren entsprechende Base erhielten. Näheres über die

[1]) Diese Berichte XX, 495.

Darstellung und die Eigenschaften dieser neuen Base, die wir Gluco-*p*-*m*-Diamidotoluol nennen, finden wir nicht nöthig, hier anzuführen, wir erwähnen nur, dass sie in der Regel in kleinen, weissen Wärzchen krystallisirt, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, schwach bitter schmecken und die auch in allen anderen Beziehungen mit der gleich constituirten Benzolbase die grösste Uebereinstimmung zeigen.

Die Analyse des Gluco-*m*-*p*-Diamidotoluols ergab die folgenden Resultate.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ NH \\ NH\end{cases}\!\!>CH.CO.(CHOH)_3.CH_2OH$$

	Berechnet nach der Formel	Gefunden
C	55.32	54.96 pCt.
H	6.38	6.67 »
N	9.93	10.12 »

Traubenzucker und *γ*-Diamidobenzoësäure.

Diese beiden Verbindungen haben wir bis jetzt nur in einer einzigen Weise aufeinander einwirken lassen, nämlich so, dass wir die kochend heissen, concentrirten, wässerigen Lösungen von 1 Molekül *γ*-Diamidobenzoësäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH\\ NH_2\\ NH_2\end{cases}$, und 2 Molekülen Traubenzucker mit einander vermischten, die sofort sich fast vollständig entfärbende Mischung dann noch mehrere Stunden lang auf einer Temperatur von etwa 90° erhielten und sie dann auf dem Wasserbade zur Krystallisation eindampften. Nach 12stündigem Stehen wurden die gebildeten Krystalle, deren Menge sich auf Zusatz von Alkohol noch vermehrte, von der Mutterlauge getrennt und dann verschiedene Male aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wodurch man sie vollständig rein erhält. Aus der Zusammensetzung dieser Verbindung und aus ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften ziehen wir den Schluss, dass sie ähnlich constituirt ist, wie das oben beschriebene Gluco-*o*-Diamidobenzol und Gluco-*m*-*p*-Diamidotoluol, weshalb wir für sie die rationelle Formel $C_6H_3\begin{cases}COOH\\ NH \\ NH\end{cases}\!\!>CH.CO.(CH.OH)_3.CH_2OH$ in Vorschlag bringen und ihr den Namen Gluco-*γ*-Diamidobenzoësäure beilegen. Bei 100° getrocknet ergab ihre Analyse:

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\ NH \\ NH\end{cases}\!\!>C_6H_{10}O_5$$

	Berechnet nach der Formel	Gefunden
C	50.00	49.88 pCt.
H	5.12	5.18 »
N	8.98	8.80 »

Die Gluco-γ-Diamidobenzoësäure krystallisirt in kleinen, länglichen, silberglänzenden drei- bis sechsseitigen Blättchen, die in der Regel nicht besonders scharf ausgebildet sind. Sie ist schwer löslich in heissem Wasser, sehr schwer in kaltem und gar nicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen für sich in einer Probirröhre schmilzt sie zunächst, jedoch unter gleichzeitiger Zersetzung, und verkohlt hernach vollständig unter Abgabe eines weissen Rauches, der nach verbrennendem Zucker riecht. Sie hat fast gar keinen Geschmack und zeigt gegen Pflanzenfarben eine schwach saure Reaction. Merkwürdig ist ihre grosse Beständigkeit; weder durch längeres Erhitzen mit starker Salzsäure noch auch durch fortgesetztes Kochen mit dem concentrirtesten Barytwasser erleidet sie die geringste Veränderung. Sie verhält sich wie eine gewöhnliche Amidosäure, indem sie fähig ist sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen zu verbinden. Von den so entstehenden salzartigen Verbindungen, die in der Regel nicht durch eine hervorragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind, haben wir bis jetzt nur wenige genauer untersucht.

Salzsaure Gluco-γ-Diamidobenzoesäure.

Sie wird in kleinen, weissen, undeutlichen Blättchen erhalten, wenn man die freie Säure in etwas verdünnter, kalter Salzsäure aufnimmt und die Lösung darauf freiwillig eindampfen lässt. Schon in kaltem Wasser und Alkohol ist sie sehr leicht löslich. Die Salzsäurebestimmung derselben ergab:

	Berechnet nach der Formel $C_6H_3\begin{cases}COOH\\NH\\NH\end{cases}\!\!>C_6H_{10}O_5, HCl$	Gefunden
HCl	10.47	10.06 pCt.

Baryumsalz.

Zu seiner Darstellung wurde die kochende wässerige Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryum gesättigt, filtrirt, das Filtrat stark concentrirt und dann mit Alkohol versetzt, durch welchen es als eine schneeweisse, unkrystallinische Masse ausgefällt wird. Der Baryumgehalt des bei 100^0 getrockneten Salzes war der Folgende:

	Berechnet nach der Formel $\left(C_6H_3\begin{cases}COO\\NH\\NH\end{cases}\!\!>C_6H_{10}O_5\right)_2, Ba$	Gefunden
Ba	18.05	18.46 pCt.

Sowohl die alkalischen als auch die sauren Auflösungen der Gluco-γ-Diamidobenzoësäure drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts und zwar die ersteren ungefähr 3 mal so stark als die letzteren. Auf die Fehling'sche Lösung dagegen zeigt die Säure

keine Einwirkung. Ihre Bildung kann durch nachstehende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\NH_2\\NH_2\end{cases} + C_6H_{12}O_6 = C_6H_3\begin{cases}COOH\\NH\\NH\end{cases}\!>C_6H_{10}O_5 + H_2O + H_2$$

γ-Diamidobenzoësäure Traubenzucker Gluco-γ-Diamidobenzoësäure.

Obwohl bei der Darstellung der Gluco-Diamidobenzoësäure eine recht befriedigende Ausbeute erhalten wird, so bleibt diese doch hinter der von der gegebenen Bildungsgleichung verlangten beträchtlich zurück. Wie wir uns überzeugt haben, hat dieses darin seinen Grund, dass neben ihr auch noch eine andere neue Verbindung entsteht, zu deren Bildung ohne Zweifel ein Theil der angewandten Diamidobenzoësäure verbraucht wird.

Eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse haben wir jedoch noch nicht ausgeführt, und ebensowenig haben wir bis jetzt ermitteln können, zu welchem Zwecke der, der obigen Gleichung gemäss, sich abspaltende Wasserstoff seine Verwendung findet.

Maltose und γ-Diamidobenzoësäure.

Bei der Einwirkung dieser Körper aufeinander beobachtet man genau dieselben Erscheinungen wie bei der zuvor beschriebenen, weshalb wir uns genauere Angaben über dieselbe ersparen möchten. Nur über die dabei entstehende, der Gluco-Diamidobenzoësäure analoge Säure möchten einige Bemerkungen am Platze sein. Wir nennen diese neue Säure, deren Zusammensetzung der Formel $C_6H_3\begin{cases}COOH\\NH\\NH\end{cases}\!>C_{12}H_{20}O_{10}$ entspricht, Malto-γ-Diamidobenzoësäure und nehmen an, dass ihre Bildung sich nach folgender Gleichung vollzieht:

$$\underbrace{C_6H_3\begin{cases}COOH\\NH_2\\NH_2\end{cases}}_{\gamma\text{-Diamidobenzoësäure}} + \underbrace{C_{12}H_{22}O_{11}}_{\text{Maltose}} = \underbrace{C_6H_3\begin{cases}COOH\\NH\\NH\end{cases}\!>C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O + H_2}_{\text{Malto-}\gamma\text{-Diamidobenzoësäure.}}$$

Die Analyse der durch öfteres Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigten Säure ergab:

	Berechnet nach obiger Formel	Gefunden
C	48.10	47.88 pCt.
H	5.48	5.73 »
N	5.91	6.34 »

Die Malto-γ-Diamidobenzoësäure krystallisirt in weissen, mikroskopisch kleinen, kurzen Nädelchen oder schmalen Blättchen, die sich ziemlich leicht in heissem Wasser lösen, aber schwer in kaltem und von Alkohol und Aether fast gar nicht aufgenommen werden. Ihre

wässerige Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und reducirt auch nicht die Fehling'sche Lösung. Sie verbindet sich sowohl mit Basen als auch mit Säuren und zeigt auch in allen anderen Beziehungen mit der ihr entsprechenden Gluco-Diamidobenzoësäure die allergrösste Uebereinstimmung. Ihr Baryumsalz, das in Wasser sehr leicht löslich ist und beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung als eine spröde, gummiartige Masse hinterbleibt, zeigte den folgenden Baryumgehalt:

Berechnet nach der Formel $\left(C_6H_3\begin{matrix}\diagup COO \\ -NH \\ \diagdown NH\end{matrix}\!\!>C_{12}H_{20}O_{10}\right)_2Ba$		Gefunden
Ba	12.65	12.68 pCt.

Wir sind darauf aus, auch noch das Verhalten mehrerer anderer Zuckerarten gegen aromatische Diamidoverbindungen zu untersuchen, und ferner beabsichtigen wir unsere Versuche auch noch auf die Triamide auszudehnen.

Schliesslich möchten wir noch die Ansicht aussprechen, dass es sich, eingedenk der im Obigen bewiesenen, so sehr grossen Verwandtschaft des Traubenzuckers zu gewissen Diamidoverbindungen, vielleicht lohnen würde, auch das Verhalten der letzteren auf den thierischen Organismus zu prüfen. Namentlich in Fällen von Zuckerruhr könnten so vielleicht interessante Resultate erhalten werden, vorausgesetzt natürlich, dass diese Diamide keine giftigen Eigenschaften zeigen.

---

468. K. Buchka: Ueber die Paratolylglyoxylsäure.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Vor Kurzem habe ich in Gemeinschaft mit Herrn P. H. Irish gezeigt, dass das Keton $p\text{-}C_6H_4<^{CH_3}_{CO}.CH_3$ bei der Oxydation eine Glyoxylsäure von der Formel $C_6H_4<^{CH_3}_{CO}.COOH$ liefert[1]). Dieses Resultat beseitigt die von Claus aufgestellte Regel, nach welcher nur solche acetylirte aromatische Kohlenwasserstoffe, bei welchen die Acetyl-

[1]) Diese Berichte XX, 1763.

gruppe in der Orthostellung zu einem Alkylrest steht, Glyoxylsäuren liefern können.

Diese meine Publication beantwortet soeben Herr Claus[1]) in einem Tone, welchen zu beurtheilen ich unterlasse, mit der Mittheilung, dass er die Richtigkeit meiner Versuche bezweifeln müsse, weil es einem seiner Schüler, Herrn Steinicke, nicht gelungen sei, die von mir beschriebene Säure rein und stickstofffrei zu erhalten.

Ueber die Ursache von Herrn Steinicke's Missgeschick kann ich natürlich nichts aussagen. Wohl aber scheint es mir geboten, gegenüber den Behauptungen des Herrn Claus, die folgenden bestimmten Erklärungen abzugeben:

1. Die von P. H. Irish und mir erhaltene Säure ist absolut stickstofffrei.

2. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel

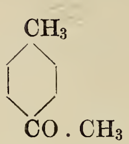
$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CO\,.\,COOH\end{matrix}$$

3. Dass dieselbe eine Ketonsäure ist, beweist der Umstand, dass sie sich glatt mit Phenylhydrazin verbindet.

4. Dass die Säure die Stellung 1.4 besitzt, wird dadurch bewiesen, dass sie durch Oxydation glatt in reine Terephtalsäure verwandelt wird.

Die Schlussfolgerungen aus diesen thatsächlichen Ermittelungen ergeben sich von selbst.

Das Keton



giebt bei der Oxydation eine Ketonsäure, und die Claus'sche Regel, dass zur Bildung einer solchen ein Alkylrest in der Orthostellung zu der Acetylgruppe stehen müsse, ist und bleibt definitiv beseitigt.

Göttingen, den 14. Juli 1887.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2052.

469. A. Ladenburg: Neue Bildungsweise des Pyrrolidins.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Schon im Jahre 1875 habe ich Versuche angestellt, die Imide zweibasischer Säuren zu reduciren, um sie in Imine zu verwandeln. So wollte ich z. B. Succinimid in die neuerdings von Ciamician und Magnaghi[1]) entdeckte Base, das Pyrrolidin überführen[2]). Damals habe ich dieses Ziel nicht erreicht. Inzwischen ist es mir gelungen, solche Imine auf einem etwas anderen Weg, nämlich durch Reduction der Dicyanide zu Diaminen und Abspaltung von Ammoniak aus den letzteren, darzustellen. Und zwar wurde dies nur möglich, durch Anwendung einer Reductionsmethode, die ich kurz zuvor gefunden hatte[3]).

Ich habe nun jetzt den alten Versuch der Reduction des Succinimids wieder aufgenommen, da eine neue Möglichkeit des Gelingens vorhanden war. Denn erstens konnte auch hier die neue Methode der Reduction sich bewähren und zweitens war jetzt der dabei zu erwartende Körper bekannt und konnte, wenn er auch nur in kleinen Mengen entstand, isolirt werden.

Es wurde daher Succinimid in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung nach Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem grossen Ueberschuss von Natrium nach und nach versetzt. Die Temperatur darf hierbei nicht zu sehr steigen, der Alkohol darf nur gerade in's Kochen kommen. Nachdem die Reaction vorüber ist, wird mit Wasser verdünnt und dann abdestillirt, so lange eine alkalische Flüssigkeit übergeht. Das Destillat wird schwach angesäuert, der Alkohol ab-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2079.

[2]) Diese Berichte XVI, 1149.

[3]) Ich habe allerdings in meiner ersten Mittheilung über die Reduction des Pyridin zu Piperidin bereits angegeben (diese Berichte XVII, 156) , dass schon Wischnegradsky in einem Fall mittelst Natrium und Alkohol zu reduciren versuchte. Allein bei der Art wie er arbeitete und wie auch ich damals noch verfuhr, erhält man nur minimale Ausbeute. Die Methode hat erst dadurch eine grössere Bedeutung erlangen können, dass ich sie wesentlich verbesserte durch Anwendung von absolutem Alkohol und der Siedetemperatur. Erst in dieser von mir angegebenen und benutzten Form liefert sie in einigen Fällen nahezu theoretische Ausbeute und hat hier alle andern Reductionsmethoden aus dem Felde geschlagen. Namentlich gilt dies von der Verwandlung der Pyridine in Piperidine und von der Reduction der Cyanüre zu Aminen. Und zwar habe ich, wie ich Bamberger gegenüber hier betone (vergl. diese Berichte XX, 1702), nicht nur Cyanüre der aliphatischen Reihe, sondern auch solche der aromatischen Reihe in dieser Weise reduciren können (z. B. Bencylcyanid, diese Berichte XIX, 780), und habe mir ausdrücklich die weitere Anwendung dieser Methode in dieser Richtung vorbehalten (diese Berichte XVIII, 2961).

destillirt und die bleibende wässrige Lösung auf ein kleines Volum verdampft, wobei sie sich bräunt. Diese Lösung wird nun mit Jodwismuthjodkalium gefällt. Der erhaltene Niederschlag, der zunächst amorph ist, aber bei richtig gehaltener Reduction mit der Zeit krystallinisch wird, wird abgesaugt und gut ausgewaschen[1]). Er wurde dann durch Destillation mit Natron zerlegt und die übergegangene Base in Platindoppelsalz verwandelt. Dieses krystallisirt aus concentrirter Lösung und verhält sich beim Erhitzen wie Pyrrolidinplatin, d. h. es beginnt bei 190° sich zu schwärzen und schmilzt dann bei etwa 200°. Die Analyse zeigte, dass noch kein ganz reines Pyrrolidinplatin vorlag:

	Gefunden	Berechnet
Pt	35.29	35.70 pCt.

Es wurde deshalb aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei eine kleine Menge Salz (wahrscheinlich Platinsalmiak) zurückblieb, die Hauptmasse aber sich löste und beim Eindampfen in prachtvollen, seideglänzenden Prismen ausfiel. Jetzt war reines Pyrrolidinplatin vorhanden:

	Gefunden	Berechnet
C	17.30	17.47 pCt.
H	3.69	3.63 »

Die Ausbeute an Base ist übrigens eine sehr geringe, so dass diese Bildungsweise als Darstellungsmethode nicht in Betracht kommen kann. Wohl aber bietet sie insofern Interesse, als sie vielleicht gestattet, andere bisher unbekannte Imine in ähnlicher Weise zu gewinnen, z. B. das Phenylenäthylenimin $C_6H_4 . C_2H_4 . NH$ aus dem Phtalimid. Dahin zielende Versuche sind bereits im Gange.

---

470. A. Ladenburg: Ueber die Identität des Cadaverins mit dem Pentamethylendiamin.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Als ich im vergangenen Jahre das Cadaverin mit dem Pentamethylendiamin verglich, konnte ich die Identität beider Basen und ihrer Derivate nachweisen bis auf einen Differenzpunkt[2]); nach Bocklisch hat das Quecksilbersalz des Cadaverins die Formel

$$C_5H_{14}N_2\,2\,HCl\,.\,4\,Hg_7Cl_2,$$

---

[1]) Ladenburg, diese Berichte XX, 442.

[2]) Diese Berichte XIX, 2585.

während ich die Zusammensetzung des Pentamethylenquecksilberchlorids der Formel

$$C_5H_{14}N_2\,2HCl\,.\,3Hg_5Cl_2$$

entsprechend gefunden hatte.

Hr. Brieger hatte die Aufklärung dieses Unterschieds übernommen.

Nun hat kürzlich Bocklisch wieder einige Analysen des Cadaverinquecksilbersalzes publicirt, aus denen hervorgeht, dass dieses sowohl aus wässriger wie aus alkoholischer Lösung in der früher von ihm gefundenen Zusammensetzung, d. h. mit $4HgCl_2$, auskrystallisirt[1]).

Ich habe deshalb das früher dargestellte und untersuchte Pentamethylenquecksilbersalz von neuem analysirt, wobei sich aber wieder das früher gefundene Resultat bestätigte.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{14}N_2\,2HCl\,3HgCl_2$
Hg	60.54	60.76 pCt.

Nun war aber dieses Salz dargestellt worden durch Vermischen von Pentamethylenchlorhydrat mit Sublimatlösung im Verhältniss von 1 Molekül des ersteren zu 4 Molekülen des letzteren. Als ich jetzt das Salz von neuem darstellte und einen grösseren Ueberschuss von Sublimatlösung zur Fällung verwandte und das Salz nach dem Umkrystallisiren und Trocknen der Analyse unterwarf, fand ich es mit der Formel

$$C_5H_{14}N_2\,2HCl\,4HgCl_2$$

übereinstimmend zusammengesetzt.

	Gefunden	Berechnet
Hg	63.16	63.54 pCt.

Der Schmelzpunkt dieses Salzes ward ebenso wie der des Cadaverinquecksilbersalzes, das ich der Güte des Hrn. Brieger verdanke, bei 216° gefunden. Die Angabe Bocklisch's, wonach derselbe bei 108° liegt, beruht offenbar auf einem Irrthum.

Damit ist die vollständige Identität des Cadaverins mit dem Pentamethylendiamin erwiesen.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1445.

471. Felix Ahrens: Zur Kenntniss des Sparteïns.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

a) Reduction des Sparteïns.

Da es beim Nicotin gelungen war durch Reduction eine Beziehung dieses Alkaloïds zum Piperidin festzustellen, so wurde ein ähnlicher Versuch mit Spartein vorgenommen. Die schöne Methode der Reduction mittelst Natrium und Alkohol versagte hier den Dienst, dagegen gelang es durch Zinn und Salzsäure Wasserstoff an das Sparteïnmolekül zu addiren.

Das Sparteïn wurde mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gemischt und etwas mehr als die berechnete Menge Zinn eingetragen. Sobald die Wasserstoffentwicklung schwächer wurde, wurde die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. Nach Beendigung der Einwirkung wurde mit Wasser verdünnt, wobei in reichlichen Mengen ein Zinndoppelsalz in schönen, derben Krystallen auskrystallisirte; dasselbe wurde in der Wärme durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelzinn abfiltrirt, das Filtrat eingeengt und durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser von der Salzsäure möglichst befreit. Das so erhaltene Chlorhydrat wurde mit Kaliumnitrit behandelt, wobei sich eine Nitrosoverbindung als dickes, braunes Oel abschied. Dieselbe lässt sich nur sehr unvollkommen mit Aether, schwer aber doch vollständig mit Benzol ausschütteln. Die Nitrosoverbindung wurde in gewöhnlicher Weise in concentrirter Salzsäure gelöst, durch Chlorwasserstoff und zwar in der Wärme zerlegt, das Chlorhydrat mit Kali übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt. Es ging eine in Wasser schwer lösliche, mit den Dämpfen schwer flüchtige Base über. Das Destillat wurde mit Salzsäure übersättigt, eingeengt und in das Platindoppelsalz übergeführt. Dasselbe wurde schön krystallisirt erhalten; beim Erhitzen schwärzte es sich gegen 239°.

0.1396 des Salzes lieferte bei der Elementaranalyse 0.141 Kohlensäure und 0.0602 Wasser.

In Procenten:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{28}N_2(HCl)_2 . PtCl_4$
C	27.5	27.88 pCt.
H	4.8	4.65 »

Eine Platinbestimmung ergab 30.18 pCt. Platin statt der berechneten 30.08 pCt. Platin.

Die gefundenen Zahlen stimmen gut auf das Chloroplatinat eines Dihydrosparteïns. Da aber ein Plus von 2 Atomen Wasserstoff mit absoluter Sicherheit nicht durch die Analyse des Platindoppelsalzes

nachgewiesen werden kann, so wurde die Base selbst dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde die eingeengte Lösung des reinen Chlorhydrats mit Natron übersättigt und mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung der Base wurde mit Kali getrocknet, der Aether verdunstet und so die Base als farbloses, ziemlich dickes Oel gewonnen.

Bei der Elementaranalyse gab 0.1060 Substanz 0.2950 Kohlensäure und 0.1136 Wasser; das entspricht:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{28}N_2$
C	76.04	76.27 pCt.
H	11.9	11.86 »

Das Dihydrospartein ist eine secundäre Base, welche etwa bei 281—284^0 siedet.

Das Hydrochlorat stellt einen Syrup dar, der bei wochenlangem Stehen im luftverdünnten Exsiccator zu grossen, derben Spiessen erstarrte; an der Luft zerfliesst das Hydrochlorat sehr schnell.

Das Sulfat ist ein Syrup, der nicht zur Krystallisation zu bringen war (Unterschied von dem schön krystallisirenden Sparteinsulfat).

Das Aurat fällt beim Vermischen der Lösungen aus; es bildet farnwedelartige Krystalle, die in Wasser schwer löslich und daraus umzukrystallisiren sind. Beim Erhitzen färbt es sich gegen 130^0 dunkel und zersetzt sich bei 175^0 unter Gasentwicklung.

Das Pikrat fällt beim Vermischen einer wässrigen Pikrinsäurelösung mit einer Lösung des Hydrochlorats in dicht verfilzten Nadeln aus. Dieselben zeigen nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 123—125^0; bei 215^0 tritt völlige Zersetzung des Pikrates ein.

Das Quecksilberdoppelsalz fällt beim Vermischen concentrirter, wässriger Lösungen als Krystallpulver aus, aus verdünnteren Lösungen krystallisirt es nach mehrstündigem Stehen in langen Nadeln, die sich an den Wandungen des Gefässes ansetzen. (Unterschied vom Sparteïn, dessen Quecksilberdoppelsalz auch aus ganz verdünnten Lösungen als krystallinisches Pulver ausfällt.) Das Salz schmilzt nicht bis 250^0; doch bräunt es sich schon unterhalb dieser Temperatur.

b) Oxydation des Sparteïns.

E. Bamberger, welcher zuerst Oxydationsversuche mit Spartein vornahm, beobachtete dabei[1]) Acetamidgeruch, Oxalsäure als Hauptproduct der Reaction und eine anscheinend der Pyridinreihe angehörige Säure. Ich habe diese Versuche wiederholt und kann dieselben im Grossen und Ganzen bestätigen. Wurde zur Oxydation Kaliumpermanganat in schwach schwefelsaurer Lösung angewandt, so wurde statt Oxalsäure Ameisensäure erhalten, die durch ihr Verhalten zu Silbernitrat, Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd identificirt wurde.

---

[1]) Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 235, 368—376.

Ausserdem entstand stets bei Anwendung der verschiedensten Oxydationsmittel eine Säure, die in neutraler Lösung mit Kupferacetat beim Kochen ein blaugraues, unlösliches Kupfersalz gab. Die durch Zersetzen des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und vorsichtigem Eindunsten erhaltene Säure war syrupös und erstarrte selbst nach Monate langem Stehen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure nicht; ihre Salze waren entweder zerfliesslich (so das Kalium- und Natriumsalz) oder amorph und unlöslich, so dass auch sie zur Identificirung der Säure nicht benutzt werden konnten. Der Natriumprobe unterworfen, zeigten sie keine Stickstoffreaction, so dass eine der Pyridinreihe angehörige Säure nicht vorliegen konnte.

Ein Versuch, durch Destillation von Sparteinsulfat und Zinkstaub zu einer wasserstoffärmeren Base zu gelangen, führte zu keinem Resultate; zwar wurden Basen von ausgesprochenem Pyridinbasengeruch in reichlicher Menge erhalten, doch konnte daraus keine constant siedende Fraction isolirt werden.

Von besserem Erfolge begleitet, war dagegen ein Versuch, das Sparteïn mittelst Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren.

Bringt man zu gewöhnlichem käuflichem Wasserstoffsuperoxyd Sparteïn, so bemerkt man bald eine lebhafte Reaction. Man beobachtet Gasentwickelung und Abscheidung weisser Flocken, während das Sparteïn sich nach und nach völlig auflöst. In wenigen Stunden kann auf diese Weise eine selbst grössere Menge Sparteïn verarbeitet werden. Man filtrirt von den ausgeschiedenen Flocken ab, schüttelt zur Befreiung von geringen Mengen nicht veränderten Sparteïns das Reactionsproduct mit Aether aus, neutralisirt die wässerige Lösung mit Schwefelsäure und dampft zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds auf dem Wasserbade ein. Dann nimmt man man mit Wasser auf, fällt mit Baryumhydroxyd die Schwefelsäure und durch Einleiten von Kohlensäure den überschüssigen Baryt, filtrirt und bringt durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade die Lösung zum langsamen Verdunsten. Man erhält dann eine fast farblose, syrupöse Base von stark alkalischer Reaction, die krystallisirt nicht erhalten werden konnte. Sie ist mit Wasserdämpfen wenig flüchtig, lässt sich aus der wässerigen Lösung durch Kali abscheiden, doch nicht damit trocknen; sie erleidet nach längerem Stehen mit Kali vielmehr eine Zersetzung, die sich durch einen der reinen Base nicht zukommenden, wenig angenehmen Geruch deutlich kund giebt. In Aether ist die Base nicht, in Benzol und Chloroform wenig, in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Die durch langes Stehen über Schwefelsäure entwässerte Base nimmt, an die Luft gebracht, sogleich wieder Wasser auf, sodass sie zur Analyse durchaus ungeeignet ist. Sie wurde daher durch die Analyse des Platin- und des Golddoppelsalzes identificirt.

Das Chloroplatinat krystallisirt in sehr charakteristischen, runden, kugelförmigen kleinen Krystallen, die aus Wasser, worin sie schwer löslich sind, umkrystallisirt werden können. Bei langsamem Verdunsten einer verdünnteren Lösung im Exsiccator erhält man das Salz in sehr hübschen, erdbeerartig zusammengesetzten Gebilden. Beim Erhitzen schwärzt es sich gegen 235° und zersetzt sich bei 245° völlig unter Gasentwicklung.

0.2872 g Chloroplatinat lieferten bei der Elementaranalyse 0.2816 g Kohlensäure und 0.1156 g Wasserstoff. Eine Platinbestimmung ergab mit 0.5382 g Substanz 0.1539 g Platin.

Demnach wurde

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2O_2 2HCl . PtCl_4$
C	26.74	26.82 pCt.
H	4.46	4.15 »
Pt	28.59	28.81 »

Das Golddoppelsalz fällt beim Vermischen der Lösungen fast vollständig in dicht verfilzten Nadeln aus. Die wässerige Lösung desselben zersetzt sich allmählich, sehr schnell beim Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Gold. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Salzsäure schmolz das Salz bei 143—146°.

0.1042 Goldsalz lieferte bei der Elementaranalyse 0.1130 Kohlensäure und 0.045 Wasser. Eine Goldbestimmung ergab mit 0.1462 Substanz 0.0474 Gold.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2O_2 HCl . AuCl_3$
C	29.56	29.70 pCt.
H	4.79	4.45 »
Au	32.42	32.67 »

Das Sparteïn war also durch die Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd in eine neue, sauerstoffhaltige Base übergegangen. Der innere Vorgang, der sich bei dieser Reaction abgespielt hat, ist noch nicht aufgeklärt. Ausser der durch die obige Formel ausgedrückten Annahme, wäre auch sehr wohl denkbar, dass eine im Sparteïn vorhandene Methylgruppe durch das Wasserstoffsuperoxyd in Carboxyl übergegangen ist; das dadurch hervorgebrachte Minus von zwei Wasserstoffatomen würde eine nur geringe Aenderung der analytischen Resultate bedingen. Es ist jedoch noch nicht gelungen, sicheren Nachweis für das Vorhandensein der Carboxylgruppe zu erhalten, und muss es weiteren Versuchen überlassen bleiben, die eine oder andere Annahme als richtig zu beweisen.

Das Sulfat der neuen Base bildet einen nicht krystallisirenden dicken Syrup. Das chlor- und bromwasserstoffsaure Salz konnten gleichfalls nicht krystallisirt erhalten werden.

Das jodwasserstoffsaure Salz ist krystallinisch; man erhält es durch Neutralisation der Base mit Jodwasserstoffsäure und freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung in farblosen, luftbeständigen, federartigen Krystallen, deren Kiel an der einen Seite Fahnen, an der andern Zacken aufweist. Beim Erhitzen färbt es sich bei 75° hellbraun und sintert etwas zusammen; bei 121—122° schmilzt es zu einer tiefbraunen Flüssigkeit. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether kaum löslich.

Das Pikrat wurde durch Zusammenbringen von wässriger Pikrinsäurelösung mit einer Lösung des salzsauren Salzes dargestellt. Es setzt sich nach einiger Zeit an den Wandungen des Gefässes in sehr hübschen kleinen sternförmigen Warzen ab, die bei 118.5° zu sintern beginnen. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Das Quecksilberdoppelsalz zeichnet sich durch grosse Löslichkeit in Wasser aus; es bildet Nadeln, die bei 133° zu einem dicken Tropfen zusammensintern.

Die Lösung des salzsauren Salzes der Base erzeugt mit Kaliumwismuthjodid, Kaliumcadmiumjodid und Phosphorwolframsäure Niederschläge. Jodjodkalium erzeugt ein öliges Perjodid. Gelbes Blutlaugensalz bewirkt keine Fällung.

Ich behalte mir hierdurch ausdrücklich die Fortsetzung der Untersuchungen über diesen Gegenstand vor und hoffe der Gesellschaft demnächst weitere Mittheilungen machen zu können.

Hr. E. Merck-Darmstadt hatte die Liebenswürdigkeit, durch Uebersendung einer grösseren Quantität Spartein an Hrn. Prof. Ladenburg den Anstoss zu diesen Untersuchungen zu geben; es ist mir eine angenehme Pflicht Hrn. E. Merck an dieser Stelle dafür zu danken.

Kiel, im Juli 1887.

---

472. S. Gabriel und Richard Otto: Zur Kenntniss des *o*-Cyantoluols.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXXIX.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Leitet man durch 100 g nahezu siedendes *o*-Cyantoluol, welches zweckmässig nach Sandmeyer's Methode unter Benutzung der vortrefflichen Vorschrift von Ernst L. Cahn[1]) bereitet wird, solange trockenes Chlorgas, bis eine Zunahme von etwa 30 g erreicht ist, und lässt die klare, schwachgelbe Flüssigkeit in einer Schale über Nacht

[1]) Ueber einige neue homologe Oxyanthrachinone; Inaug.-Diss. Berlin 1887, 25—26.

erkalten, so erstarrt das Product zu einem festen Kuchen von derben, farblosen, glasglänzenden Krystallen, deren Gewicht nach dem Absaugen der flüssig gebliebenen Antheile und nach zweimaligem Auswaschen mit kaltem Alkohol etwa 70 g beträgt. Die Krystalle bestehen aus

o-Cyanbenzylchlorid $CN . C_6H_4 . CH_2Cl$.

	Berechnet für C_8H_6ClN	Gefunden
Cl	23.43	23.17 pCt.

Die Substanz löst sich in heissem Wasser, leichter in heissem Alkohol, schmilzt bei 60—61.5° und siedet bei 252° unter 0.7585 m Druck; ihr Dampf greift die Schleimhäute der Augen und der Nase äusserst heftig an und verursacht schmerzhaftes Brennen auf den empfindlicheren Stellen der Haut, wirkt also ähnlich vielen anderen Substitutionsproducten des Benzylchlorides.

Hr. Dr. A. Fock theilt uns über die Krystallform des Chlorides folgendes mit:

»Die Krystalle sind

monosymmetrisch

$$a : b : c = 0.7775 : 1 : 0.2939$$

$$\beta = 60^0\ 2'$$

Beobachtete Formen:

b = (010), m = (110), n = (120), c = (001) und q = (011).

Farblose gute Krystalle von 1 bis 5 mm Durchmesser, meist anscheinend Rhomboëder, indem die Flächen m und c vorherrschen oder nur allein ausgebildet sind. Die Symmetrieebene b wurde nur an 2 Individuen als Krystallfläche beobachtet.

		Beobachtet	Berechnet
m : m	= 110 : $1\bar{1}0$ =	67° 56′	—
m : c	= 110 : 001 =	65° 32′	—
n : n	= 120 : $1\bar{2}0$ =	106° 49′	107° 2′
q : q	= 011 : $0\bar{1}1$ =	28° 34′	—
n : c	= 120 : 001 =	72° 47′	72° 41′
q : m	= 011 : 110 =	105° 32′	105° 17′
q : n	= 011 : $\bar{1}20$ =	95° 24′	95° 11′
q : m	= 011 : 110 =	57° 30′	57° 22′
q : n	= 011 : 120 =	60° 45′	60° 53′

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene b (010).«

Zur Ueberführung des Chlorides in das Cyanid fügt man 30 g *o*-Cyanbenzylchlorid zu einer Lösung von 15 g Cyankalium (96—98 procentig) in 60 ccm Wasser, welche mit 300 ccm Alkohol vermischt ist, erhitzt 3/4 Stunden im Wasserbade unter Rückflusskühlung und destillirt alsdann etwa 2/3 des Alkohols ab. Der braungelb gefärbte Kolbeninhalt wird in Wasser (ca. 1/2 l) gegossen, wobei man eine Emulsion erhält, welche sehr bald zu einem Krystallbrei gesteht. Letzterer beträgt nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen ca. 25 g und liefert aus wenig Holzgeist oder Alkohol umkrystallisirt, farblose Blättchen von

o-Cyanbenzylcyanid, $CN . C_6H_4 . CH_2 . CN$,

welches sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln löst und bei 81° schmilzt. Die Analysen der Substanz ergaben:

	Berechnet für $C_9H_6N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	76.06	75.60	—	pCt
H	4.22	4.68	—	»
N	19.73	—	20.03	»

Die Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt.

473. S. Gabriel: Ueber eine Darstellungsweise primärer Amine aus den entsprechenden Halogenverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium, No. DCLXXX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juni.)

Bei der Darstellung primärer Amine aus den entsprechenden organischen Halogenverbindungen und Ammoniak wird die Ausbeute bekanntlich dadurch herabgedrückt, dass nach Austausch des Halogens gegen die Amidogruppe die Reaction meist nicht stehen bleibt, sondern dass durch ein zweites, drittes und event. viertes Molekül Halogenverbindung die primäre Base weiter verwandelt wird in ein Salz der secundären, tertiären und quartären Base. Nach Malbot's Untersuchungen[1]) vermindert sich die Menge der primären Base in dem Maasse, als das Alkoholradical complicirter wird, und zwar beträgt sie in der Propylreihe 1/5, in der Isobutylreihe 1/10 und in der Isoamylreihe einen nur noch äusserst geringen Bruchtheil von der Gesammtmenge der resultirenden Basen.

[1]) Diese Berichte XX, Ref. 283 f.

Aehnlich liegen die Verhältnisse in der aromatischen Reihe: Benzylchlorid, seine Substitutionsproducte und Homologen geben mit Ammoniak nur wenig oder gar nicht primäre Base, sondern wesentlich oder ausschliesslich secundäre und tertiäre Basen.

Um die weitere Einwirkung der Halogenverbindung auf die zunächst entstandene primäre Base zu verhindern, hat Verfasser statt des Ammoniaks ein Ammoniakderivat benutzt, in welchem überhaupt nur noch 1 Wasserstoffatom des Ammoniaks vorhanden ist und die beiden anderen Wasserstoffatome durch eine (nach vollendeter Reaction leicht wieder entfernbare) Atomgruppe ersetzt sind: derartige Ammoniakderivate sind die Imide zweibasischer Säuren, z. B. das Phtalimid, $C_8H_4O_2 . NH$. Es ist nun in der That gelungen, mit Hülfe letztgenannter Verbindung eine Reihe theils neuer, theils bereits bekannter primärer Amine bequem zu bereiten.

Der Beschreibung dieser Versuche sei vorausgeschickt, dass Rudolf's[1]) Vorschlag, Benzylchlorid durch Acetamid zunächst in Benzylacetamid überzuführen, um daraus Benzylamin zu gewinnen, den vorangehend erwähnten Gedanken in gewissem Sinne wiederspiegelt, doch lassen die nach Rudolf's Verfahren erzielten Ausbeuten viel zu wünschen übrig.

Phtalimid selber scheint auf organische Halogenverbindungen nicht einzuwirken; man kann eine Umsetzung jedoch leicht erzielen, wenn man die Kaliumverbindung desselben in Anwendung bringt, wie Gräbe und Pictet[2]) zeigten, welche aus Phtalimidkalium und Jodäthyl resp. Jodmethyl bei 150° Aethyl- resp. Methylphtalimid erhielten. Phtalimidkalium ($C_8H_4O_2 . NK$[3]), wird in farblosen Blättchen (80 g) gewonnen, wenn man eine heisse Lösung von 80 g Phtalimid in ca. 1600 ccm absolutem Alkohol mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis vermischt. Die Fällung muss bald abfiltrirt werden, weil sich ihr bei längerem Stehen Krystallnadeln von phtalaminsaurem Kalium beimischen.

1. Phtalimidkalium und Aethylenbromid.

10 g Phtalimidkalium werden mit 12 g Aethylenbromid im Rohr 2 Stunden lang auf 200° erhitzt. Das Reactionsproduct stellt eine halbflüssige, beim Erkalten fast völlig erstarrende Masse dar, welche man mit Wasser unter Zusatz von wenig Natronlauge kocht, bis der Ueberschuss des Aethylenbromids verjagt ist, und Bromkalium sowie etwa unverändertes Phtalimid in Lösung gegangen sind. Das unlösliche, grösstentheils ölige Product erstarrt völlig beim Erkalten, wird als-

---

[1]) Diese Berichte XII, 1297.

[2]) Diese Berichte XVII, 1173.

[3]) Cohn, Ann. 205, 301.

dann abfiltrirt (ca. 11 g) und mit ca. 50 ccm Alkohol aufgekocht. Nach dem Erkalten filtrirt man die alkoholische Lösung von einer ungelösten resp. wiederabgeschiedenen hochschmelzenden Substanz (A) (ca. 2.5 g) ab und dampft das Filtrat ein, wobei ein unter 100° schmelzendes Product (B) (ca. 8 g) hinterbleibt.

Der Körper A lässt sich aus siedendem Eisessig in langen, glänzenden Nadeln gewinnen, welche bei 232° schmelzen und den Analysen zufolge

Aethylendiphtalimid, $C_8H_4O_2:NCH_2.CH_2N:C_8H_4O_2$,

darstellen.

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_4$		Gefunden
C	67.50	67.47 pCt.
H	3.75	3.79 »

Durch zweistündige Digestion mit 3 Th. rauchender Salzsäure bei 200° wird das Aethylendiphtalimid glatt in Aethylendiamin und Phtalsäure zerlegt im Sinne der Gleichung: $C_2H_4(NC_8H_4O_2)_2 + 2H_2O = 2C_8H_6O_4 + C_2H_4(NH_2)_2$. Das Digestionsrohr enthält einen aus Phtalsäure bestehenden Krystallbrei; letzterer wird mit kaltem Wasser vermischt, die Lösung durch Filtration von der Phtalsäure getrennt und das Filtrat zur Trockne eingedampft; dabei bleibt salzsaures Aethylendiamin mit wenig Phtalsäure vermischt zurück, welche sich fast völlig entfernen lässt, wenn man das Salz mit wenig kaltem Wasser löst und abfiltrirt.

Eine Probe des Filtrates gab mit Platinchlorid versetzt die charakteristischen, rechtwinkligen Krystalle des Aethylendiaminplatinchlorids.

	Berechnet	Gefunden
Pt	41.36	41.39 pCt.

Das niedrig schmelzende zweite Product B ist nicht einheitlich und liess sich bis jetzt nur unvollkommen reinigen und zwar wie folgt: Es wurde in warmem Chloroform gelöst, wobei ca. 1.5 g Aethylendiphtalimid verblieb, und nach dem Verdunsten der filtrirten Chloroformlösung mit wenig warmem Schwefelkohlenstoff aufgenommen, welcher wiederum eine kleine Menge Aethylendiphtalimid ungelöst liess. Das nach Verjagen des Schwefelkohlenstoffs verbliebene, erstarrende Oel wurde schliesslich in siedendem Wasser (2 g Substanz erfordern ca. 1 L Wasser) gelöst, und die nach 24stündigem Stehen der Lösung abgeschiedenen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 82—83.5° der Analyse unterworfen, aus welcher hervorgeht, dass ein offenbar durch etwas Aethylendiphtalimid verunreinigtes

Bromäthylphtalimid, $C_8H_4O_2:NC_2H_4Br$,

vorliegt.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	47.24	48.15	—	pCt.
H	3.15	3.29	—	»
Br	31.50	—	30.36	»

Ueber das Verhalten dieser Bromverbindung soll später berichtet werden.

2. Phtalimidkalium und Benzylchlorid,

im Gewichtsverhältniss 3 : 2 zusammengebracht und im offenen Kolben 2 Stunden auf 170—180⁰ im Paraffinbade erhitzt, geben eine teigige, beim Erkalten erstarrende Masse, welche man mit Wasser und verdünnter Natronlauge auskocht. Der Rückstand liefert aus siedendem Alkohol umkrystallisirt lange Nadeln von

Benzylphtalimid, $C_6H_5CH_2 . N : C_8H_4O_2$,

welches bei 115—116⁰ schmilzt und nach den Analysen des Herrn Dr. G. Pulvermacher folgende Werthe lieferte:

	Ber. für $C_{15}H_{11}NO_2$	Gefunden	
C	75.95	76.04	pCt.
H	4.64	4.87	»
N	5.91	6.11	»

Die Ausbeute an Benzylphtalimid beträgt etwas über 50 pCt. der Theorie.

Das Imid wird durch 2stündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure bei 200⁰ in Phtalsäure und Benzylamin zerlegt.

3. Phtalimidkalium und *o*-Nitrobenzylchlorid[1]).

Aus *o*-Nitrobenzylchlorid und Ammoniak entsteht nach Lellmann und Stickel[2]) fast ausschliesslich die tertiäre Base. Die primäre Base, *o*-Nitrobenzylamin, gewinnt man leicht wie folgt: 37 g Phtalimidkalium werden mit 31.5 g *o*-Nitrobenzylchlorid innig verrieben, in einen Kolben locker eingeschüttet (nicht festgestampft) und zunächst ½ Stunde im Wasserbade, alsdann im Oelbade mit der Vorsicht weiter erhitzt, dass die Temperatur sehr langsam (in etwa 2 Stunden) von 100 bis auf 130⁰ gestiegen ist. Man erkennt die Vollendung der Reaction daran, dass die anfangs breiige Masse unter schwacher Gelbfärbung völlig hart geworden ist. (Erhitzt man die Masse dagegen schnell über 130—140⁰, so tritt plötzlich eine heftige, von Dampfentwickelung begleitete Reaction ein, und es entsteht ein schwarzes, unbrauchbares Product.) Die schwach gelbe Reactionsmasse wird im Kolben mit Wasser und etwas Natronlauge übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sie in ein klumpiges Product

[1]) Für die Uebersendung einer grösseren Menge *o*-Nitrobenzylchlorid bin ich der Direction der Farbwerke in Höchst zu bestem Danke verpflichtet.

[2]) Diese Berichte XIX, 1604.

zerfällt, welches man abfiltrirt und durch Auskochen mit Alkohol von anhaftenden Verunreinigungen befreit. Getrocknet stellt es nunmehr ein graues, krystallinisches Pulver dar (ca. 45 g), welches für die weitere Verarbeitung genügend rein ist, für die Analyse jedoch aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wurde:

Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_4$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	63.83	63.38	—	pCt.
H	3.55	3.67	—	»
N	9.93	—	10.28	»

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf

o-Nitrobenzylphtalimid, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N : C_8H_4O_2$.

Die neue Verbindung stellt glänzende, wohlausgebildete Prismen dar, schmilzt bei 217.5—219° und löst sich schwer in siedendem Eisessig (ca. 18 Th.), noch schwieriger in heissem Alkohol. Die Ausbeute beträgt ca. 90 pCt. der Theorie.

Zur Ueberführung in *o*-Nitrobenzylamin erhitzt man 15 g *o*-Nitrobenzylphtalimid mit 60 ccm rauchender Salzsäure 2 Stunden auf 190 bis 200°; das Reactionsproduct, ein Krystallbrei, wird mit kaltem Wasser verdünnt, die abgeschiedene Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat bis zur Krystallhaut eingeengt; beim Erkalten schiessen zolllange, glänzende Nadeln von *o*-Nitrobenzylaminchlorhydrat, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH_2 . HCl$, an, welche bei 100° getrocknet ergaben 19.01 pCt. Chlor; berechnet 18.83 pCt. Chlor. Aus der Mutterlauge wird der geringe Rest des Salzes in weniger reinem Zustande gewonnen. Das Salz ist leicht in Wasser, schwerer in concentrirter Salzsäure löslich. Versetzt man eine concentrirte wässerige Lösung desselben mit festem Kali so hebt sich

o-Nitrobenzylamin, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH_2$,

als ölige Schicht an die Oberfläche; die Base ist nicht in concentrirter Kalilauge, leicht in Wasser löslich, ertheilt demselben stark alkalische Reaction, erstarrt an der Luft, indem sie Kohlensäure anzieht, und zersetzt sich vollständig bei der Destillation unter Ammoniakentwicklung und Bildung eines rothen Harzes, wobei gleichzeitig der Geruch nach Anthranil auftritt. Es wurde deshalb statt der freien Base das Platinsalz analysirt, welches sich aus heisser Lösung in bernsteingelben, derben Prismen von der Formel $(C_7H_8N_2O_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ abscheidet.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
Wasser[1])	4.81	5.07	5.11	—	pCt.
Platin[2])	27.21	—	—	27.19	»

[1]) Bei 100° ausgetrieben.

[2]) Im wasserfreien Salz.

Eine wässerige Lösung der Base giebt mit Pikrinsäure ein schwerlösliches, feinnadliges Pikrat.

o-Nitrobenzylacetamid, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . C_2H_3O$, scheidet sich in farblosen, bei 97—99° schmelzenden Nadeln ab, wenn man das Chlorhydrat (5 g) mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 2.5 g Natriumacetat eine Stunde im Wasserbade erhitzt, das Gemisch mit Wasser aufkocht, filtrirt und erkalten lässt. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_3$	Gefunden
N	14.43	14.89 pCt.

Um aus der Nitrobase das entsprechende Diamin zu bereiten, trägt man in eine erwärmte Mischung von 50 g Zinn und 150 ccm concentrirte Salzsäure 20 g Nitrobenzylaminchlorhydrat portionsweise ein, wobei die Flüssigkeit jedesmal stürmisch aufkocht; darauf wird das Ganze noch eine Stunde auf 100° erwärmt, dann verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, und das Filtrat auf dem Wasserbade völlig eingedampft, wobei eine leichtlösliche, krümliche Salzmasse hinterbleibt, welche im Wesentlichen aus salzsaurem

o-Amidobenzylamin, (*o*-Benzylendiamin),
$(C_6H_4 . CH_2)(NH_2)_2$,

besteht. Aus der concentrirten wässerigen Lösung lässt sich durch festes Kali die freie Base als dunkles Oel abscheiden; letzteres erstarrt zu einer strahlig-krystallinischen Masse, löst sich leicht in Wasser mit alkalischer Reaction, zieht Kohlensäure aus der Luft an und ist mit Wasserdämpfen langsam flüchtig. Bei der Destillation zerfällt es partiell unter Ammoniakabspaltung; dabei geht ein Theil ($^1/_2$—$^2/_3$) zwischen 253—260° über, welcher zu einer um 50° schmelzenden farblosen Krystallmasse erstarrt, aber ebenfalls noch kein ganz reines Product darstellt, da es beim Aufbewahren anhaltend Ammoniak aushaucht. Es wurde deshalb von der Analyse der Base Abstand genommen und statt ihrer nachfolgende Salze analysirt.

Das primäre Chlorhydrat, $C_7H_6(NH_2)_2HCl$, fällt in farblosen Schuppen aus, wenn man die wässerige Lösung der Base mit Salzsäure genau neutralisirt, zur Trockniss eindampft, den Salzrückstand in siedendem absolutem Alkohol auflöst und die Lösung erkalten lässt. Die 100° getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_7H_{10}N_2 . HCl$.
Cl	22.52	22.35	—	22.40 pCt.
N	—	—	17.29	17.67 »

Die wässerige Lösung des vorstehenden Salzes ist neutral gegen Lakmus.

Das Pikrat, $C_7H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich als schwerlöslicher Niederschlag beim Vermischen einer Lösung des vorstehenden Salzes mit Pikrinsäurelösung ab; aus Alkohol umkrystallisirt gab er citronengelbe Nadeln, deren Verbrennung zu folgenden Werthen führte:

	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_5O_7$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	44.44	44.70	—	pCt.
H	3.70	3.82	—	»
N	19.94	—	19.79	»

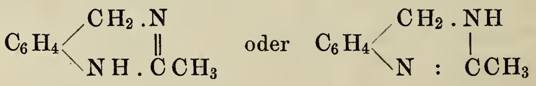
Das secundäre Chlorhydrat, $C_7H_6(NH_2)_2 2HCl$, wird in Krystallschuppen erhalten, wenn man das oben erwähnte, durch Reduction aus der Nitrobase gewonnene, rohe, salzsaure Salz aus heissem Alkohol umkrystallisirt:

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2 . 2HCl$	Gefunden I.	Gefunden II.	
Cl	36.41	36.07	—	pCt.
N	14.36	—	14.47	»

Die Lösung dieses Salzes röthet Lakmuspapier (während diejenige des primären Salzes neutral ist); sie giebt mit Platinchlorid ein gelbes, in wohlausgebildeten, kleinen Krystallen anschiessendes Platindoppelsalz.

Da das vorliegende Amidobenzylamin der Orthoreihe angehört, so lag es nahe zu versuchen, ob die Base nach Art anderer *o*-Diamine, in denen beide Amidogruppen allerdings direct am Phenylkern stehen, mit Säuren Anhydroproducte liefern würde. Die Versuche haben vorläufig noch nicht zum erstrebten Ziele geführt; es wurde vielmehr Folgendes beobachtet:

1) *o*-Nitrobenzylacetamid (siehe oben) giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure *o*-Amidobenzylamin, d. h. es wird Acetyl abgespalten und nicht etwa eine Verbindung



gebildet.

2) Ebensowenig entsteht ein derartiger Anhydrokörper, wenn man freies *o*-Amidobenzylamin oder eines der beiden Chlorhydrate mit Essigsäureanhydrid (und Natriumacetat) erhitzt; man erhält vielmehr in allen drei Fällen

Diacetyl-*o*-amidobenzylamin, $C_7H_6N_2H_2(C_2H_3O)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird z. B. 1 g secundäres Amidobenzylaminchlorhydrat mit 1 g Natriumacetat und 5 ccm Essigsäureanhydrid ½ Stunde auf 100^0 erhitzt, dann mit Wasser aufgekocht, die Lösung alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt. Letz-

teres hinterlässt beim Verdunsten eine krystallinische Masse, welche aus siedendem Benzol in feinen resp. flachen Nadeln anschiesst. Diese Krystalle schmelzen bei 136—137°, lösen sich schwer in Aether und leicht in warmem Wasser; ihre wässerige Lösung wird durch Pikrinsäure nicht gefällt und reagirt nicht alkalisch.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden I.	Gefunden II.	für $C_7H_8N_2(C_2H_3O_2)$ Berechnet
C	64.89	—	64.08 pCt.
H	7.17	—	6.80 »
N	—	13.55	13.60 »

Die salzsaure Lösung des Diacetylproductes liefert mit Platinchlorid derbe, rothgelbe Krystalle von der Zusammensetzung

$$(C_7H_8N_2(C_2H_3O)_2)_2H_2PtCl_6:$$

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.63	23.64 pCt.

4. *o*-Cyanbenzylchlorid[1]) und Phtalimidkalium.

Eine innige Mischung von 7 Theilen *o*-Cyanbenzylchlorid und 9 Theilen Phtalimidkalium wird im offenen Kölbchen langsam von 100 bis auf 120° im Paraffinbade erhitzt. Nach etwa ½ Stunde ist die anfangs breiige Masse hart geworden und damit die Reaction beendet. Das Product wird mit Wasser ausgekocht und der ungelöste Rückstand in siedendem Eisessig gelöst; beim Erkalten desselben krystallisirt in grossen, bei 181—182° schmelzenden Prismen

o-Cyanbenzylphtalimid, $CN . C_6H_4 . CH_2 . N : C_8H_4O_2$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	73.28	73.35	—	pCt.
H	3.82	3.92	—	»
N	10.69	—	10.92	»

Auch dieser Körper wird wie die zuvor beschriebenen Phtalimidderivate durch zweistündige Digestion mit rauchender Salzsäure (4 ccm pro 1 g Substanz) unter Abspaltung von Phtalsäure zerlegt; die Untersuchung der von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirten wässerigen Lösung erschien aus folgendem Grunde von besonderem Interesse.

Die Einwirkung war entweder erfolgt lediglich analog den früher beschriebenen Umsetzungen:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2 . N : C_8H_4O_2\\CN\end{cases} + 2H_2O = C_8H_6O_4 + C_6H_4\begin{cases}CH_2NH_2\\CN\end{cases}$$

o-Cyanbenzylamin,

[1]) Vergl. die vorangeh. Mittheilung von Gabriel und Otto.

oder es war gleichzeitig unter dem Einfluss der Salzsäure die Cyangruppe in die Carboxylgruppe übergeführt worden:

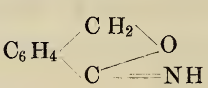
$$C_6H_4\begin{cases}CH_2NH_2\\CN\end{cases} + 2H_2O = NH_3 + C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH_2\\COOH\end{matrix}$$

Benzylamin-*o*-carbonsäure.

Letztere Säure könnte sich aber als *o*-Säure anhydrisiren im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2NH_2\\COOH\end{cases} - H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>NH \quad (I).$$

Als ein Anhydrid dieser Constitution lässt sich das durch Reduction des Phtalimids entstehende Phtalimidin[1]) auffassen, welchem jedoch nach Gräbe's Ansicht wahrscheinlicher die Formel



(II)

zukommmt. Enthielt nun das in Rede stehende salzsaure Filtrat Phtalimidin, so war dagegen Formel I für die Base nachgewiesen. — Der Nachweis des Phtalimidins ist leicht: es wird durch salpetrige Säure in eine bei 156—157° schmelzende Nitrosoverbindung übergeführt, welche beim Erwärmen mit Natronlauge in Stickstoff und Phtalid zerfällt (Gräbe).

Als nun eine Probe der fraglichen Lösung mit Natriumnitrit versetzt wurde, fiel in der That Nitrosophtalimidin aus. Hiernach schien der Schluss berechtigt, dass Phtalimidin in der Lösung enthalten sei und ihm also die Constitutionsformel I zukommt.

Allein dieser Schluss ist falsch, da, wie aus dem folgendem erhellt, in der betr. Lösung gar kein fertiggebildetes Phtalimidin existirt.

Dampft man nämlich das mehrfach erwähnte, salzsaure Filtrat von der Phtalsäure auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein syrupöses, beim Erkalten erstarrendes Chlorhydrat einer neuen Base. Die wässrige, concentrirte Lösung desselben giebt mit Kali übersättigt eine Emulsion, welche man mit Aether mehrfach ausschüttelt; die Extracte hinterlassen, bei milder Wärme verdunstet, eine fast farblose, ölige Base, welche beim Reiben krystallinisch erstarrt, sich leicht in kaltem Wasser mit alkalischer Reaction löst und Kohlensäure anzieht. In der Hitze zersetzt sie sich leicht; schon auf dem Wasserbade wird sie dunkelbraun und büsst ihre Wasserlöslichkeit partiell ein. Statt der freien Base wurden desshalb die beiden folgenden Salze analysirt.

Das Pikrat, $C_8H_8N_2 . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, fällt als schwer lösliche, gelbe, krystallinische Fällung, wenn man die Lösung des Chlorhydrates mit wässriger Pikrinsäure versetzt:

---

[1]) Gräbe, diese Berichte XVII, 2578.

Ber. für $C_{14}H_{11}O_7N_5$		Gefunden I.	II.	III.	
C	46.54	46.72	—	—	pCt.
H	3.05	3.20	—	—	»
N	19.39	—	19.18	19.54	»

Das Chlorhydrat, $C_8H_8N_2 . HCl + H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates in glänzenden Nadeln aus, welche bei 100° trübe werden unter Angabe von Wasser (ber. 9.65, gef. 10.14 pCt. H_2O); getrocknet ergaben sie bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Cl	21.07	21.05 pCt.

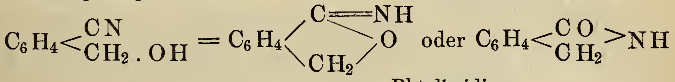
(Das Platinsalz der Base bildet eine pulvrig-krystallinische und schwerlösliche Fällung.)

Die vorliegende Base ist mithin nicht Phtalimidin, welches bei 150° schmilzt, sich wenig in kaltem Wasser löst und kein schwerlösliches Pikrat bildet, sondern

o-Cyanbenzylamin, $CN . C_6H_4 . CH_2 . NH_2$.

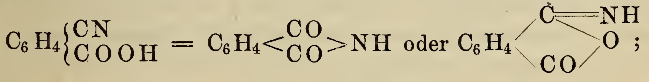
Die oben erwähnte Entstehung von Nitrosophtalimidin aus der salzsauren Cyanbenzylaminlösung und Natriumnitrit erklärt sich hiernach wie folgt:

$$C_6H_4<{CN \atop CH_2NH_2} + HNO_2 = H_2O + N_2 + C_6H_4<{CN \atop CH_2OH}$$



Phtalimidin,

d. h. es wird das *o*-Cyanbenzylamin durch salpetrige Säure in *o*-Cyanbenzylalkohol übergeführt, und dieser lagert sich in Phtalimidin um, in analoger Weise, wie man nach Sandmeyer[1]) bei einer Reaction, welche *o*-Cyanbenzoësäure liefern sollte, Phtalimid erhält:



das entstandene Phtalimidin liefert dann mit einem zweiten Molekül Salpetrigsäure die Nitrosoverbindung.

Da die Frage nach der Constitution des Phtalimidins (resp. Phtalimids) durch die vorangehenden Beobachtungen nicht zur Entscheidung gebracht war, so wurden nunmehr Versuche angestellt, den der Formel $C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>NH$ entsprechenden Körper darzustellen. Gelang diese Darstellung und erwies sich der Körper identisch

1) Diese Berichte XVIII, 1499.

mit dem Phtalimidin, so war eben jene Formel (I) auch für das Phtalimidin nachgewiesen; war er dagegen verschieden vom Phtalimidin, so konnte letzterem nur Formel II (s. oben) zukommen.

Als Ausgangsmaterial diente das in der vorangehenden Mittheilung beschriebene *o*-Cyanbenzylchlorid. 1 g des Chlorides wird in 4 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung $^1/_2$ Stunde auf 80—90° erhalten und dann unter Kühlung in Wasser gegossen, wobei ein Krystallbrei entsteht. Letzterer wird abfiltrirt, ausgewaschen und über Schwefelsäure oder bei ca. 50—60° getrocknet. Für die unten beschriebene Umsetzung ist die Substanz zwar genügend rein, der für die Analyse bestimmte Antheil wurde jedoch in etwas heissem Alkohol schnell gelöst und schied sich zum kleinen Theil beim Erkalten in feinen Nadeln aus, welche schnell abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Der Chlorbestimmung zufolge liegt

o-Chlormethylbenzamid, $ClCH_2 . C_6H_4 . CONH_2$,

vor.

Ber. für C_8H_8NClO		Gefunden
Cl	20.94	20.56 pCt.

Die Substanz ist unlöslich in kaltem Wasser; ihr Staub reizt heftig zum Niesen und zu Thränen. Sie wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol grösstentheils unter Bildung von Phtalid und Salmiak zerlegt:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CONH_2\end{matrix}\right. + H_2O = NH_4Cl + C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>O.$$

Erhitzt man die Verbindung allmählich, so beginnt sie bei ca. 100° vorübergehend zu sintern und schmilzt alsdann bei ca. 190°; taucht man sie dagegen in ein 180° warmes Bad, so schmilzt sie, um gleich darauf zu erstarren und alsdann bei ca. 190° zu schmelzen: sie erleidet demnach durch Hitze eine Umsetzung, über deren Verlauf folgender Versuch Rechenschaft giebt.

Rohes Chlormethylbenzamid wird im Paraffinbade allmählich bis auf 150—160° erhitzt, bis eine Probe der zusammengesinterten, wenig gefärbten Masse sich in kaltem Wasser völlig löslich erweist, was nach ca. $^1/_2$ Stunde der Fall ist. Darnach wird das Product in lauwarmem Wasser gelöst, die Lösung von geringen Mengen Harz abfiltrirt und mit festem Kali versetzt, wobei eine bräunlich gefärbte, eigenthümlich riechende, ölige Base an die Oberfläche steigt. Da die Substanz bei der Destillation sowohl unter gewöhnlichem wie unter vermindertem Druck unter Ammoniakentwickelung und Bildung einer schwarzen theerigen Masse zerfällt, so wurde statt der freien Base ihr Pikrat und ihr Chloroplatinat analysirt; dabei ergab sich für die Base die Formel C_8H_7NO.

Das Pikrat $C_8H_7NO . C_6H_2(NO_2)_3OH$ scheidet sich als schwerlösliches, fein krystallinisches, gelbes Pulver aus, wenn man die ver-

dünnte, salzsaure Lösung der Base mit wässriger Pikrinsäure versetzt; das Salz schmilzt unter vorangehender Erweichung bei ca. 220°; die Analyse lieferte folgende Werthe:

Ber. für $C_{14}H_{10}N_4O_8$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	46.41	45.85	46.84	—	pCt.
H	2.76	3.02	3.31	—	»
N	15.47	—	—	15.75	»

Das Chloroplatinat, $(C_8H_7NO)_2H_2PtCl_6$, orangegelbe, flache, spitze Nadeln, scheint mit $2H_2O$ zu krystallisiren (H_2O ber. 5.06, gef. 5.23 pCt.) und zeigte nach dem Trocknen bei 100° einen Platingehalt von 28.81 pCt.; berechnet 28.74 pCt. Platin.

Die neue Base ist mithin isomer aber nicht identisch mit Phtalimidin und möge daher

Pseudophtalimidin, C_8H_7NO

genannt werden.

Die Bildung ihres Chlorhydrates durch Umlagerung des *o*-Chlormethylbenzamids erklärt sich am einfachsten im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Cl\\CONH_2\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>NH.HCl.$$

Man kann sich indess nicht verhehlen, dass die angenommene Moleculargrösse des Pseudophtalimidins, C_8H_7NO, angesichts der Unmöglichkeit, die Dampfdichte zu nehmen, weiterer Stützen bedarf, ehe man sich entschliesst, dem Phtalimidin definitiv die Constitution $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>NH$ abzusprechen, weil diese Formel dem Pseudophtalimidin zukomme. Der Zerfall des letzteren bei der Destillation kann allerdings nicht als schwerwiegendes Moment gegen die einfachste Formel C_8H_7NO aufgeführt werden, da auch Oxindol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}>CO$, welches der Formel nach zur neuen Base in nächster Beziehung steht, nur in kleinen Mengen unzersetzt destillirt.

Unter Annahme eines doppelt so grossen Moleculargewichtes würde für das Pseudophtalimidin etwa die Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH.CO\\CO\ .NH.CH_2\end{matrix}>C_6H_4$$

zu wählen sein.

Bei den Versuchen, die Moleculargrösse des Pseudophtalimidins durch die Untersuchung von Derivaten zu ermitteln, wurde bis jetzt nur constatirt, dass die Substanz beim Kochen mit einem Gemisch von Phosphoroxy- und -pentachlorid und nachherigem Abblasen mit

Dampf *o*-Chlorbenzylcyanid liefert. Nach dem Kochen des Pseudophtalimidins mit Essigsäureanhydrid findet sich Phtalid in dem Reactionsproducte.

5. Phtalimidkalium und *o*-Xylylbromid

liefern die Phtalylverbindung des *o*-Xylylamins, $CH_3 . C_6H_4 . CH_2NH_2$. Ueber diese Base und ihre Derivate wird Hr. stud. Hans Strassmann berichten.

474. Richard Otto: Ueber die Einwirkung von Cyanurchlorid und Chlorcyanurdiamid auf Phenole der höheren Reihen.

[Aus dem Berl. Univers.-Labor. No. DCLXXXI.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Im Anschluss an Hrn. A. W. Hofmann's Untersuchung »Zur Geschichte der Cyanursäureäther«[1]) habe ich einige Versuche angestellt, deren Resultate in Kürze hier mitgetheilt werden mögen.

Tri-*p*-nitrophenylcyanurat.

Dieser Körper wird erhalten, wenn man in 8 ccm rothe rauchende Salpetersäure unter starker Abkühlung, 1 g Phenylcyanurat in sehr kleinen Portionen einträgt. Auf allmählichen Zusatz von Wasser scheiden sich alsdann gelblich weisse Flocken aus, welche sich mässig in heissem Wasser und verdünntem Alkohol, leicht in Eisessig lösen und daraus in schwach gelb gefärbten Täfelchen vom Schmp. 194° krystallisiren. Beim Kochen mit Natronlauge löst sich die Substanz allmählich mit gelber Farbe. Der Formel:

$$(CN)_3O_3(C_6H_4 . NO_2)_3 = C_{21}H_{12}O_9N_6$$

entsprechend gab der Körper bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Versuch I.	Versuch II.	
C	51.22	51.59	—	pCt.
H	2.44	2.87	—	»
N	17.08	—	17.11	»

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure am Rückflusskühler geht der Körper unter Aufnahme von 3 Molekülen Wasser in Cyanursäure und *p*-Nitrophenol vom Schmp. 114° über.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2061.

Ich habe mich vergeblich bemüht, aus der Nitroverbindung sowohl durch Reduction mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung als auch mit Zinn und Salzsäure eine Amidoverbindung zu erhalten. In letzterem Falle entstand ein hellgrauer, gut krystallisirter Körper, der sich jedoch nach dem Trocknen bei 100° sowohl durch seine Reactionen als durch die Analyse als wasserfreie Cyanursäure zu erkennen gab:

Berechnet für $(CN)_3(OH)_3$		Gefunden
N	32.56	32.68 pCt.

Nitrophenylcyanurat ist mithin unter Wasseraufnahme nach der Gleichung:

$$(CN)_3O_3(C_6H_4NO_2) + 3H_2O = (CN)_3(OH)_3 + 3C_6H_5NO_3$$

in Cyanursäure und *p*-Nitrophenol zerfallen.

Ich versuchte nunmehr das *o*-Nitrophenylcyanurat aus dem *o*-Nitrophenol in der Weise zu gewinnen, dass ich 1 Molekül Cyanurchlorid mit 3 Molekülen trocknem *o*-Nitrophenolnatrium innig gemischt in Chloroformlösung am Rückflusskühler erhitzte. Der in Chloroform unlösliche Rückstand bestand in der That aus Kochsalz und noch unzersetztem Nitrophenolnatrium. Die Chloroformlösung hinterliess beim Verdunsten auf dem Wasserbade einen gelblich weissen wachsartigen Rückstand, welcher sich in kaltem und heissem Wasser fast garnicht, in Alkohol schwer, in Eisessig leicht löste. In Natronlauge ist der Körper sehr schwer mit gelber Farbe löslich, schmilzt auf dem Platinblech und verbrennt mit russender Flamme; es konnte aber trotz wiederholten Umkrystallisirens aus Eisessig kein constanter Schmelzpunkt beobachtet werden. Der Körper stellte nach dem Trocknen bei 100° ein weisses Pulver dar und lieferte bei der Analyse 13.75 pCt. Cl, 18,1 pCt. N, 43.48 pCt. C und 2.57 pCt. H. Es scheint hiernach ein Gemenge von $(CN)_3Cl(C_6H_4NO_2)_2$ und $CN_3Cl_2(C_6H_4NO_2)$ vorzuliegen.

Tri-*o*-kresylcyanurat

wird in ähnlicher Weise wie das normale Phenylcyanurat erhalten, wenn man in einen Ueberschuss von geschmolzenem *o*-Kresol in kleinen Portionen Natrium einträgt und nach und nach die berechnete Menge Cyanurchlorid zugiebt, wobei eine lebhafte Reaction stattfindet. Das rothbraune, zähe Product wird zur Entfernung des Chlornatriums und überschüssigen Kresols mit verdünnter Natronlauge wiederholt schwach erwärmt und dann mit Wasser ausgewaschen. Der graue, bröckliche Körper ist nicht in Natronlauge und kaltem Wasser, sehr wenig in heissem Wasser, leicht in Aether und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, und schiesst in langen, schwach gelben Nadeln, vom Schmp. 152° an. Die Ausbeute betrug, 55.8 pCt. der Theorie. Der Formel $o\text{-}(CN)_3O_3(C_6H_4 \cdot CH_3)_3$ entsprechen folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	72.18	71.12	72.44	—	—	pCt.
H	5.26	5.43	5.59	—	—	»
N	10.52	—	—	11.11	10.72	»

Tri-*m*-kresylcyanurat.

Das Cyanurat $(CN)_3\overset{1}{O}_3(C_6H_4C\overset{3}{H}_3)_3$ ist ein der *o*-Verbindung sehr ähnlicher Körper, der wiederholt aus Eisessig, worin er leicht löslich ist, umkrystallisirt, fast weisse, mikroskopische, büschelförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 225° darstellt. Auch er ist nicht in kaltem Wasser und Natronlauge, wenig in heissem Wasser und sehr schwer in Aether und Alkohol löslich. Die Ausbeute betrug 43 pCt. der Theorie. Die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden
C	72.18	72.29 pCt.
H	5.26	5.38 »
N	10.52	10.82 »

Tri-*p*-kresylcyanurat

wird auf analogem Wege aus *p*-Kresol erhalten; es ist in Natronlauge und Wasser nicht, in Alkohol und Aether schwer, leicht in Eisessig löslich und stellt, aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig umkrystallisirt, weisse, seidenglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 207° dar. Die Ausbeute stellte sich auf 94 pCt.

	Ber. für $(CN)_3\overset{1}{O}_3(C_6H_4C\overset{4}{H}_3)_3$	Gefunden
N	10.52	10.77 pCt.

Trieugenylcyanurat.

Das Eugenol bildet in derselben Weise wie die Kresole ein normales Tricyanurat, wenn man auf 3 Moleküle des Natriumsalzes in überschüssigem Eugenol 1 Molekül Cyanurchlorid einwirken lässt. Nach dem Entfernen des Kochsalzes und überschüssigen Eugenols bleibt eine ölartige, gelbe Masse, welche erst nach längerem Stehen erstarrt. In Natronlauge und kaltem Wasser ist der Körper unlöslich, sehr wenig in heissem Wasser, leicht in Eisessig, schwer dagegen in Aether und Alkohol, woraus er in mikroskopischen Blättchen von schwach gelber Farbe krystallisirt, die bei 122° schmelzen. Die Analyse stimmt auf die Verbindung:

$$[C_6H_3(CH_2 . CH : CH_2)OCH_3]_3O_3(CN)_3$$

	Berechnet	Versuch I.	II.	
C	69.84	69.49	—	pCt.
H	5.82	6.01	—	»
N	7.40	—	7.45	»

Trithymylcyanurat

ist dem oben beschriebenen Trieugenylcyanurat sehr ähnlich. Es ist nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht dagegen in Aether und Eisessig löslich, scheidet sich zunächst flockig aus und verwandelt sich erst nach längerer Zeit in kleine Krystalle. Nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol erhält man ein schwach gelb gefärbtes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 151°.

Ber. für $(C_3H_7 . CH_3 . C_6H_3)_3(OCN)_3$		Gefunden
N	8.00	8.26 pCt.

α-Trinaphtylcyanurat

entsteht bei der Einwirkung von Cyanurchlorid auf α-Naphtolnatrium in α-Naphtol und ist ein in Natronlauge und kaltem Wasser unlösliches grün-gelbes Pulver. Auch in heissem Wasser, Alkohol und Aether ist es wenig löslich, leichter dagegen in Eisessig, Benzol, Nitrobenzol und Chloroform, doch scheidet es sich aus allen diesen Lösungsmitteln nur langsam und stets flockig aus. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt der Körper und verbrennt mit russender Flamme; der Schmelzpunkt ist inconstant, indem sich die Substanz von 160 bis 225° zersetzt. Die analytischen Zahlen deuten auf die Verbindung $(CN)_3O_3(C_{10}H_7)_3$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	78.10	75.84	—	pCt.
H	4.14	4.18	—	»
N	8.28	—	7.72	»

β-Trinaphtylcyanurat

ein hellgraues, in Natronlauge und Wasser unlösliches Pulver und beginnt bei 220° zu zerfallen. In Wasser, Alkohol und Aether ist es wenig, etwas mehr in Benzol und Chloroform löslich. Die Krystallisationsversuche blieben auch hier erfolglos. Bei der Analyse des ungereinigten, getrockneten Productes wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	78.10	76.54	—	pCt.
H	4.14	4.38	—	»
N	8.28	—	8.11	»

Lässt man auf Cyanurchlorid wässriges Ammoniak unter schwachem Erwärmen einwirken, so erhält man bekanntlich das von Liebig[1]) entdeckte Chlorcyanurdiamid $(CN)_3(NH_2)_2Cl$.

[1]) Ann. Chem. Pharm. X, 38.

Durch Einwirkung von Phenolaten auf diese Verbindung hoffte ich Körper der allgemeinen Formel $(CN)_3(NH_2)_2(OR)$ erzielen zu können. Der Versuch ergab jedoch, dass die Einwirkung von überschüssigem Phenolnatrium in Phenol auf Chlorcyanurdiamid stets unter Ammoniak-Entwicklung und Bildung von normalem Phenylcyanurat (Schmelzpunkt 224°) verläuft:

$$(CN)_3(NH_2)_2Cl + 2\,C_6H_6O + C_6H_5ONa$$
$$= NaCl + 2\,NH_3 + (CN)_3O_3(C_6H_5)_3.$$

Lässt man dagegen auf Phenolnatrium (1 Molekül) in Phenol die genau berechnete Menge Chlorcyanurdiamid (1 Molekül) reagiren, so findet keine Ammoniak-Entwicklung statt, und man erhält ein Chlorcyanurdiamid, in welchem das Chlor durch die Gruppe (C_6H_5O) ersetzt ist, d. h. ein Phenylammelin $(CN)_3(NH_2)_2(OC_6H_5)$. Dieser Körper stellt ein fast weisses, in Wasser unlösliches Krystallpulver, vom Schmelzpunkt 245° dar, ist in Aether und Alkohol schwer, leichter dagegen in verdünntem Alkohol löslich.

Der Formel $(CN)_3(NH_2)_2(OC_6H_5)$ entsprechen die Werthe:

	Berechnet	Versuch I.	Versuch II.	
C	53.20	53.44	—	pCt.
H	4.43	4.66	—	»
N	34.48	—	34.55	»

Bei längerem Kochen mit Alkali löst sich der Körper unter Ammoniak-Entwicklung zu einer rothgelben Flüssigkeit.

Durch anhaltendes Kochen des Phenylammelins mit genau 2 Molekülen Kali sollte durch Aufnahme von 2 Molekülen Wasser unter Ammoniak-Entwicklung monophenylirte Cyanursäure $(CN)_3(OH)_2(OC_6H_5)$ dargestellt werden; statt dessen wurde aber Melanurensäure (Ammelid) $(CN)_3(OH)_2NH_2$ erhalten, welche an ihren Eigenschaften und durch die Analyse ihres in mikroskopischen Nadeln krystallisirenden Chlorhydrates $(CN)_3NH_2(OH)_2 . HCl$, (berechnet 21.56, gefunden 21.44 pCt. Chlor) erkannt wurde.

Dem Phenol ähnlich bilden die Kresole mit dem Chlorcyanurdiamid Verbindungen von der Formel $(CN)_3(NH_2)_2OC_6H_4CH_3$. Das *o*-Kresylammelin ist ein weisser, aus verdünntem Alkohol krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 225° und der Zusammensetzung:

$$(NH_2)_2 . C_3N_3 . OC_6H_4CH_3 = C_{10}N_5H_{11}O.$$

	Berechnet	Versuch
C	55.34	55.78 pCt.
H	5.07	5.09 »
N	32.25	— »

Mit der näheren Untersuchung des *p*-Kresylammelins und der Einwirkung des Eugenols auf Chlorcyanurdiamid bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

475. C. Liebermann und O. Bergami: Zur Kenntniss der Ruberythrinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni von Hrn. C. Liebermann.)

Durch Vermittlung des Hrn. Prof. Engler erhielten wir Anfang dieses Frühjahrs von Hrn. Consul Thyss in Baku eine reichliche Menge schöner, unbearbeiteter, kaukasischer Krappwurzeln 1886er Ernte, und wurden dadurch in den Stand gesetzt, unsre lange gehegte Absicht zu verwirklichen, die Glykoside der frischen Krappwurzel, welche seit Rochleder's, Schunck's und E. Kopp's älteren Forschungen keine Neubearbeitung gefunden haben, von Neuem zu untersuchen. Wir können nicht unterlassen, auch an dieser Stelle den genannten Herren für ihr freundliches Interesse, namentlich aber Hrn. Thyss für seine Freigebigkeit unsern wärmsten Dank zu sagen.

Nachdem die Vorversuche beträchtliche Mengen in kaltem Wasser löslicher Glykoside in der vorliegenden Wurzel festgestellt hatten, kam es uns zunächst auf Gewinnung der Ruberythrinsäure an. Von dem Verfahren von Rochleder, die Wurzel mit Wasser zu extrahiren, mussten wir indessen, obwohl dieses Mittel für die Bewältigung so grosser Mengen Materials scheinbar am meisten angezeigt ist, zu wenig brauchbarer Resultate wegen absehen. Wir nahmen in der Folge die Extraction der gepulverten Wurzel mit kochendem absoluten Alkohol vor, welcher zwar die nichtglykosidischen Farbstoffe gleichzeitig mit auszieht, aber den Vortheil hat, die Glykoside unzersetzt zu erhalten. Die Trennung der Glykoside von den Farbstoffen lässt sich auch mit Alkohol unschwer erreichen, weil, da derselbe die ersteren viel schwerer als die letzteren löst, beim Erkalten und Concentriren der alkoholischen Lösungen die Glykoside zuerst ausfallen, während die Farbstoffe in Lösung bleiben.

Die Details der Extraction sowie die Weiterverarbeitung auf Ruberythrinsäure, bei der wir im Wesentlichen den Vorschriften Rochleder's folgten, sind in der folgenden Mittheilung genauer beschrieben. Im Ganzen wurden 20 Kilo Krapp auf Ruberythrinsäure verarbeitet, wobei 1 Kilo Krapp bei einmaliger Extraction je 9 L Alkohol erforderte (im Ganzen wurden 180 L alkoholischer Lösung erhalten). Die hieraus so gewinnbare Menge an reiner Ruberythrinsäure stellte sich auf etwa $^1/_{10}$ pCt. vom Gewicht der Wurzel. Diese Ausbeute erscheint zwar an sich sehr gering, aber doch äusserst beträchtlich gegenüber derjenigen, welche Rochleder aus einem wahrscheinlich westeuropäischen Krapp erhielt, der ihm aus 25 Pfund Wurzeln nur 1 g Ruberythrinsäure ergab. Sehr wahrscheinlich trug auch unsere Art der Extraction zu der wesentlich besseren Ausbeute bei.

Andre Glykoside als die Ruberythrinsäure, welche in nicht unbeträchtlicher Menge in dem Krapp vorhanden waren, gelang es uns nicht in einem für die Untersuchung brauchbaren Zustande darzustellen, da sie stets entweder verharzten oder sich zersetzten.

Die Ruberythrinsäure wurde mit allen von Rochleder angegebenen Eigenschaften erhielten. Sie bildet schön citronengelbe seideglänzende Nadeln, welche bei 258° bis 260° schmelzen. In heissem Wasser ist sie leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisirt gut daraus. Viel schwerer löslich ist sie in absolutem Alkohol; in Aether und Benzol ist sie fast unlöslich. Durch Kochen mit Säuren und Alkalien wird sie in Alizarin und Zucker gespalten; dagegen verträgt sie, im reinen Zustande, vielstündiges Kochen mit Wasser oder mit absolutem Alkohol ohne sich zu zersetzen. Mit Hefe vergährt die Ruberythrinsäure nicht. Die Beizen färbt sie nicht im geringsten an.

Beim Versetzen ihrer heissen alkoholischen Lösung mit etwas alkoholischem Kali erhält man das Kalisalz als tiefrothen Niederschlag; das Baryum-, Strontium- und Calciumsalz werden durch Fällen der heissen wässrigen Lösung der Säure mit Baryt-, Strontian- oder Kalkwasser als schön rothe Niederschläge erhalten.

Vor allem suchten wir festzustellen, ob Ruberythrinsäure mit der Rubiansäure von Schunck identisch ist, wie dies sowohl Schunck wie Rochleder ohne die Frage definitiv zur Entscheidung zu bringen, gelegentlich als möglich zugegeben haben. Für den Vergleich kam uns ein in unserm Besitz befindliches schönes Präparat von Rubiansäure aus der Sammlung des verstorbenen Dr. H. Römer zu Statten, welches Letzterer selbst in Schunck's Laboratorium dargestellt hatte. Ein sehr sorgfältiger Vergleich zeigte die vollständige Identität beider Verbindungen.

Dasselbe Resultat ergaben auch die Analysen:

	Gefunden		Berechnet
	Rubiansäure	Ruberythrinsäure	für $C_{26}H_{28}O_{14}$
C	55.23	54.96	55.32 pCt.
H	5.20	5.07	4.97 »

Die gefundenen Zahlen stimmen mit den früher von Schunck (55.5—56.6 pCt. Kohlenstoff und 5.4—5.6 pCt. Wasserstoff) und von Rochleder (54.5 pCt. Kohlenstoff und 5.2 pCt. Wasserstoff) ermittelten leidlich, sehr gut aber mit den unter »berechnet« aufgeführten überein, welche die von Graebe und dem Einen von uns aufgestellte Ruberythrinsäureformel $C_{26}H_{28}O_{14}$ verlangt. Diese Formel, welche s. Z. von Graebe und Liebermann nur aus vorhandenen älteren Analysen berechnet war, schien es um so wünschenswerther durch neue Versuche zu kontrolliren, als dieselbe bisher nicht zur allgemeinen Annahme gelangt zu sein scheint, da beispielsweise die neueste Auf-

lage (1887) von Fittig's »Grundriss der organischen Chemie« der Ruberythrinsäure noch die allerdings mit einem (?) versehene Formel $C_{20}H_{22}O_{11}$ beilegt, welche Rochleder, nach dem Bekanntwerden der wahren Alizarinformel, der Ruberythrinsäure unter Beseitigung seiner früheren Formeln zuwies [1]).

Rochleder's neue Formel der Ruberythrinsäure ist indessen höchst unwahrscheinlich schon der Zersetzungsgleichung wegen, welche Rochleder für dieselbe aufzustellen gezwungen ist, da nach ihr:

$$C_{20}H_{22}O_{11} = H_2O + C_{14}H_8O_4 + C_6H_{12}O_6$$

der Zerfall des Glykosids in Alizarin und Zucker durch Wasserentziehung stattfinden soll, während derartige Zersetzungen sonst immer unter Wasseraufnahme erfolgen, wie das auch nach der Graebe-Liebermann'schen Zersetzungsgleichung:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2\,H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_6H_{12}O_6$$

der Fall ist.

Die Ruberythrinsäureformel lässt sich nun leicht einerseits aus den von Schunck analysirten rubiansauren Salzen, andrerseits aus der Feststellung der quantitativen Verhältnisse der Spaltungsproducte ermitteln.

Die von Schunck ausgeführten Analysen des Kalisalzes:

Gefunden im Mittel		Berechnet für $C_{26}H_{27}KO_{14}$	Berechnet für $C_{20}H_{21}KO_{11}$
C	52.02	51.82	50.42 pCt.
H	4.84	4.48	4.41 »
K	5.82	6.48	8.19 »

und des Baryumsalzes:

Gefunden im Mittel		Berechnet für $(C_{26}H_{27}O_{14})_2Ba$	Berechnet für $(C_{20}H_{21}O_{11})_2Ba$
C	48.93	49.41	47.48 pCt.
H	4.75	4.27	4.15 »
Ba	10.47	10.85	13.55 »

stimmen recht gut mit den von der Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$ [2]) und weitaus schlechter mit den aus Rochleder's Formel berechneten Werthen überein. Auch ein Barymsalz, das wir absichtlich mit einem grossen Ueberschuss von Barytwasser darstellten, um dem Einwand zu begegnen, dass in dem von Schunck analysirten vielleicht ein saures Baryumsalz der

---

[1]) Letztere Formel hat Rochleder wohl ohne Kenntniss der Ruberythrinsäureformel von Graebe und mir aufgestellt, da wir diese erst in einer Arbeit in den Annalen (Supplbd. VII, 296) mittheilten, deren Veröffentlichung sich mit Rochleder's Einsendung an die »Berichte« (III, 295) gekreuzt zu haben scheint. Liebermann.

[2]) Schunck's Rubiansäureformel $C_{52}H_{29}O_{27}$ (alt. Atg.) kommt überhaupt der Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$ bereits recht nahe.

Rochleder'schen Formel vorliegt, ergab keinen wesentlich höheren Barytgehalt. (Gef. 11.4 pCt. Baryum.)

Noch viel deutlicher beweisen die Spaltungsverhältnisse die Richtigkeit der Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$. Die für diese Formel oben entwickelte Zersetzungsgleichung verlangt 42.5 pCt. Alizarin, während die Gleichung von Rochleder 54.8 pCt. daran verlangt. Schunck hat früher bei Zersetzung der Rubiansäure mit Säuren 42.5 pCt., bei Zersetzung mit Alkalien 45.2 pCt. Alizarin gefunden. Wir haben die Bestimmung der Alizarinmenge in der Ruberythrinsäure so ausgeführt, dass wir die Letztere in reiner englischer Schwefelsäure in der Kälte durch Verreiben in der Achattreibschale lösten, dann, mit dem vierfachen Wasser verdünnt, eine Stunde, und nach weiterer Verdünnung noch 2 Stunden im siedenden Wasserbade kochten. Das auf gewogenem Filter abfiltrirte und getrocknete Alizarin betrug 43.0 pCt. Bei einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig erschien es in prachtvollen rothen Nadeln, und war vollständig rein.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_4$
C	69.78	70.00 pCt.
H	3.68	3.33 »

Wir haben die Identität der Rubian- und Ruberythrinsäure sowie die Formel derselben noch beträchtlich weitergehend, nämlich durch eine leicht erhältliche sehr hübsche Acetylverbindung derselben und deren quantitative Spaltung zu controlliren vermocht.

Octacetylruberythrinsäure $C_{26}H_{20}(OC_2H_3O)_8O_6$ durch Acetyliren von Ruberythrinsäure mittelst Essigsäureanhydrid und essigsauren Natrons in gewohnter Weise dargestellt. Die Acetylverbindung bildet sich ganz ohne Zersetzung des Glykosids, da im wässrigen Filtrat keine Spur Zucker nachweisbar ist. Aus Alkohol unter Zusatz von wenig Eisessig umkrystallisirt, bildet die Acetylverbindung hübsche hellgelbe Nadeln, welche leicht in kaltem Eisessig, schwer selbst in heissem Alkohol löslich, unlöslich in Wasser sind, und bei 230° schmelzen.

Die Verbindungen aus Rubiansäure und aus Ruberythrinsäure verhielten sich vollständig gleich.

	Gefunden		Berechnet
	aus Rubiansäure	aus Ruberythrinsäure	für $C_{26}H_{20}(OC_2H_3O)_8O_6$
C	55.51	56.37	55.75 pCt.
H	4.99	4.61	4.86 »

Bei der Spaltung wurden Alizarin, Zucker und Essigsäure in folgender Weise quantitativ neben einander bestimmt. Die Zerlegung und Abscheidung des Alizarins geschah wie oben für die Ruberythrinsäure mit kalter englischer Schwefelsäure. Das Alizarin wurde abfiltrirt, Filtrat und Waschwasser zu einem genau bekannten Volum

aufgefüllt, und in einem aliquoten Theil desselben nach dem Alkalischmachen, mittelst Fehling'scher Lösung der Zucker bestimmt (durch Wägung als Kupferoxyd oder als Kupfer). In einem andern aliquoten Theil des Filtrats wurde durch Titriren die Gesammtmenge der freien Säuren, und endlich in einem dritten kleineren aliquoten Theil die Menge der Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt, nach deren Abzug von der gefundenen Gesammtsäure sich die vorhandene Essigsäure ergab. Folgende Resultate wurden erhalten:

	Gefunden			Ber. für $C_{26}H_{20}(OC_2H_3O)_8O_6$
Alizarin	26.5	26.9	27.0	26.7 pCt.
Traubenzucker	39.2	40.0	—	40.0 »
Essigsäure	53.1	—	—	53.3 »

Die berechneten Zahlen sind diejenigen, welche sich aus der Zersetzungsgleichung:

$$C_{26}H_{20}(OC_2H_3O)_8O_6 + 10H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6 + 8C_2H_4O_2$$

ergeben; wie man sieht, ist eine bessere Uebereinstimmung von Theorie und Versuch kaum möglich, und diese directe Bestimmungsmethode vollständig scharf. Aus diesen Analysen ergiebt sich auch von Neuem das Verhältniss von Alizarin zu Traubenzucker in der nicht acetylirten Ruberythrinsäure, welches die Ruberythrinsäureformel $C_{26}H_{28}O_{14}$ wie 2 : 3 verlangt und das oben im Mittel wie 26.8 : 39.6 gefunden ist[1]).

Die Formel der Ruberythrinsäure, sowie ihre Identität mit Rubiansäure kann hiermit wohl als endgültig bewiesen betrachtet werden.

Die Constitution der Ruberythrinsäure wird wohl meist in der Weise gedeutet, dass die beiden Phenolhydroxyle des Alizarins durch je einen Traubenzuckerrest ersetzt sind, wie es die Formel

$$C_{14}H_6O_2<\begin{matrix}O.C_6H_7O.(OH)_4\\O.C_6H_7O.(OH)_4\end{matrix}$$

[1]) Beiläufig sei erwähnt, dass auch andere Glykoside sich in ähnlicher Weise unzersetzt acetyliren lassen. So haben wir das Acetylquercitrin und das Acetylxanthorhamin als fast weisse, in Alkohol und Eisessig sehr leicht, in Wasser unlösliche Pulver erhalten.

Das Acetylxanthorhamin ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{48}H_{49}(C_2H_3O)_{17}O_{29}$
C	53.71	54.06 pCt.
H	5.50	6.49 »

und bei der Spaltung:

	Gefunden	Berechnet
Rhamnetin	25.7	25.7 pCt.
Isodulcit	37.8	37.8 »

Diese Zahlen entsprechen der, der Spaltungsgleichung des Xanthorhamins (Ann. Chem. Pharm. 196, 335) nachgebildeten, Gleichung:

$$C_{48}H_{49}(OC_2H_3O)_{17}O_{12} + 22H_2O = 2C_{12}H_{10}O_5 + 4C_6H_{14}O_6 + 17C_2H_4O_2.$$

Das Acetylquercitrin wurde aus Mangel an Material vorläufig nicht eingehender untersucht.

andeutet. Dieser Formel entspricht auch die Zahl von 8 acetylirbaren Wasserstoffatomen in der Ruberythrinsäure sehr gut.

Dennoch ist noch eine zweite Formel denkbar, welche allem vorstehend Festgestellten gleich gut entspricht, ausserdem aber gewisse Vorzüge besitzt. Bei der vorstehenden Formel der Ruberythrinsäure ist es namentlich nicht ganz leicht zu erklären, warum dieselbe eine Säure und zwar eine verhältnissmässig starke, einbasische Säure ist, welche nicht allein mit den Carbonaten der Alkalien, mit Ammoniak und den alkalischen Erden sofort Salze bildet, sondern in der Wärme, wie der Farbenumschlag zeigt, sogar Lösungen der essigsauren Alkalien zersetzt. Wollte man diese Eigenschaft auf die acht Zuckerhydroxyle zurückführen, so wäre es immerhin auffallend, dass nur einer dieser Hydroxylwasserstoffe durch Metall ersetzbar ist. Endlich gleichen die Salze der Ruberythrinsäure äusserlich auch durchaus den so charakteristischen Salzen der zuckerfreien Farbstoffe der Gruppe, bei denen die Salzbildung auf den Phenolhydroxylen beruht.

Alle diese Eigenschaften erklären sich aber sofort, sowie man der Ruberythrinsäure die Constitution:

$$C_{14}H_6O_2{<}{}^{O\,.\,C_{12}H_{14}O_3(OH)_7}_{OH}$$

zuschreibt, nach welcher nur das eine Hydroxyl durch einen Zuckerrest ersetzt ist.

Diese Anschauung involvirt aber wegen der feststehenden Formel der Ruberythrinsäure, dass der Zuckerrest in der Ruberythrinsäure nicht eine Glykose, sondern eine Diose (C_{12}) [1]) sein müsste.

Allerdings sind Diosen als Bestandtheile der Glykoside bisher nicht bekannt, aber keineswegs, selbst nicht in den Glykosiden ausgeschlossen, welche bei der Zerlegung Glykosen liefern; denn da die Glykosidzersetzung eine Inversion ist, so müssen hierbei auch aus vorhandenen Diosen Glykosen hervorgehen.

Der Umstand, dass Rohrzucker (s. d. folg. Abhandlg.) in grösserer Menge im Krapp enthalten ist, verleiht der vorliegenden Frage noch eine weitere Bedeutung.

Die Thatsache, dass Ruberythrinsäure die Beitzen nicht anfärbt, welche man zu Gunsten des Ersatzes beider Alizarinhydroxyle durch Zuckerreste anführen könnte, verliert diese Bedeutung, seitdem der Eine von uns nachgewiesen hat, dass die Besetzung eines Hydroxylwasserstoffs des Alizarins genügt, um dessen Färbevermögen aufzuheben.

---

[1]) Diose zur Bezeichnung der Zuckergruppe C_{12} ist wohl zweckmässiger als Scheibler's Ausdruck Biose, welch' letzterer zu der irrthümlichen Auffassung, dass er sich von βιος ableite, Anlass geben könnte.

Die Frage, ob die letztere Constitution der Ruberythrinsäure die richtige sei, beabsichtigten wir auf dem Wege zu entscheiden, dass wir erst den Ruberythrinsäureäther darstellten, der sich zum Beweise dieser Constitution dann in Zucker und den sauren Aether des Alizarins sollte spalten lassen. Leider gelang es uns bei dem knappen Material bisher nicht, den Ruberythrinsäureäther darzustellen.

Ob etwa Rohrzucker als Diose in der Ruberythrinsäure enthalten ist, musste sich indessen dadurch feststellen lassen, dass man den aus der Spaltung der Ruberythrinsäure erhaltenen Zucker auf seine Drehungsrichtung untersuchte, welche für Traubenzucker nach rechts, für Rohrzucker wegen des entstehenden Invertzuckers nach links liegen musste.

Obwohl Schunck seinerzeit den entstehenden Zucker analysirt und für $C_6H_{12}O_6$ stimmende Zahlen erhalten hat, hat er ihn doch nicht deutlich als Traubenzucker erkannt [1]) und namentlich keine Versuche gemacht, das Drehungsvermögen dieser Substanz zu ermitteln. Wir haben diese Lücke ausgefüllt und gefunden, dass der aus der Ruberythrinsäure abgespaltene Zucker nach rechts dreht und zwar mit dem specifischen Drehungsvermögen des Traubenzuckers [2]). Wenn demnach, wie wir annehmen, die Ruberythrinsäure eine Diose enthält, so kann dieselbe nicht Rohrzucker, sondern muss eine sich in Traubenzucker spaltende Diose sein.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

476. O. Bergami: Untersuchung einer kaukasischen Krappwurzel.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni von Hrn. Liebermann.)

Der zu vorstehender Untersuchung verwendete kaukasische Krapp von Derbent war in zwei verschiedenen Sorten geliefert worden:

1) als an der Sonne getrockneter,

2) als »Marena, d. h. durch Gährung in der Erde, in erhitzten Gruben getrockneter Krapp«.

Beide Proben unterschieden sich schon äusserlich durch die Farbe, namentlich ihres Pulvers, indem 2) bedeutend dunkler war.

---

[1]) Liebig's Annalen, Bd. 81, S. 353.

[2]) Der Versuch war nicht ganz quantitativ gehalten, es wurde aber festgestellt, dass die Polarisation der durch Fehling'sche Lösung gemessenen Menge Traubenzucker entsprach.

Einige Vorversuche stellten alsbald fest, dass in der letzteren Sorte die Glykoside, um deren Gewinnung es sich im vorliegenden Falle handelte, stark zurückgegangen waren, daher wurde weiterhin nur die Sorte 1) verarbeitet. Um das Pulvern der Wurzel zu ermöglichen, musste dieselbe zuvor einige Tage im Luftbade bei 80—90° getrocknet werden. Zur Gewinnung der Glykoside erwies sich der von Rochleder[1]) und Schunck[2]) benutzte Weg des Extrahirens der gepulverten Wurzel mit Wasser hauptsächlich deshalb als wenig zweckmässig, weil das Krapppulver grosse Mengen Wasser schwammartig aufsaugt, die bei der späteren Reinigung fallenden Bleisalze sich sehr voluminös ausscheiden, der Glykosidgehalt bei dieser Extraction beträchtlich abnimmt und reine Glykoside nur schwer erhalten werden. Dagegen lieferte die Extraction mit Alkohol gute Resultate; derselbe musste absolut sein, da sonst die Glykoside leiden. Allerdings bedarf man grosser Mengen, ca. 9 L, dieses Lösungsmittels für je 1 kg Krapp. Die Extraction ist zwar auch dann nicht vollständig, die zurückbleibende Menge an Glykosiden für eine zweite Extraction aber nicht lohnend genug.

Am besten bewährte sich folgendes Verfahren:

Je 1 kg gepulverter Krapp wurde mit 8—9 L absoluten Alkohols 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht und kochend filtrirt. Beim Erkalten fiel aus dem Filtrat ein braunes krystallinisches Pulver aus, welches abfiltrirt und auf Porzellan getrocknet wurde. In der Regel wurde indess das Erkalten nicht abgewartet, sondern das heisse Filtrat direct auf $^1/_3$—$^1/_4$ seines Volumens abdestillirt. Beim schnellen Abkühlen des so eingeengten Extractes schied sich nun eine grosse Menge eines gelbbraunen krystallinischen Körpers aus, der mit dem event. anfänglich gesammelten ersten braunen Anschuss vereinigt das rohe Glykosidgemenge darstellte, welches später weiter verarbeitet wurde.

Bei weiterem Wegdestilliren des Alkohols aus dem Filtrat schieden sich nun schon in der Hitze an den Wandungen des Gefässes kleine harte gelbliche Krystalle aus, welche fest am Glase hafteten oder in Folge ihres grossen specifischen Gewichtes zu Boden sanken, und die grossentheils aus Rohrzucker bestanden. Von der alkoholischen Flüssigkeit und allenfallsig noch gleichzeitig ausgeschiedenem Glykosid konnten sie durch Abgiessen und Abschlämmen getrennt werden.

In den letzten alkoholischen Mutterlaugen befanden sich keine Glykoside mehr, wohl aber reichlich die mitausgezogenen freien Farbstoffe, welche, nun durch Zusatz von Wasser gefällt, in Form braungelber Pasten erhalten werden konnten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 80, 321.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 66, 176.

1 k Krapp ergab auf diese Weise:

Roh-Glykosid 50—60 g (5—6 pCt.),
roher Rohrzucker 15—30 g (1.5—3 pCt.),
freier Roh-Farbstoff 30—40 g (3—4 pCt.).

Da das Glykosid, besonders der zweite Anschuss, gewöhnlich nach dem Absaugen auf Porzellan verharzte, so musste es meist sofort auf Ruberythrinsäure weiter verarbeitet werden. Dies geschah in folgender Weise:

Das Rohglykosid wurde in der etwa 5—6fachen Wassermenge gelöst, die Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Bleiacetat gefällt und der braune Niederschlag abfiltrirt. Dieser Niederschlag erwies sich später als grossenteils aus den Bleisalzen der freien Farbstoffe bestehend, welche in irgend einer Weise durch die Gegenwart der Glykoside mit in die wässrige Lösung übergehen. Das Filtrat liefert nun auf Zusatz von Bleiessig eine zinnoberrothe Fällung, welche wesentlich aus ruberythrinsaurem Blei besteht. Nach dem Auswaschen wird dieselbe unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Auskochen des Schwefelbleis mit Wasser erhält man eine tief gelbrothe Lösung, welche weiter dadurch gereinigt wird, dass man mit Barytwasser und Alkohol versetzt, wobei das Barytsalz der Ruberythrinsäure in dunkelkirschrothen Flocken ausfällt. Rochleder[1]) erhielt beim Fällen mit Barytwasser zunächst einen weissen Niederschlag in geringer Menge, der aber im vorliegenden Falle niemals beobachtet wurde. Das gut ausgewaschene Barytsalz wird endlich in verdünnter Essigsäure gelöst. Dabei bleibt oft nur sehr wenig, zuweilen jedoch auch eine beträchtliche Menge eines schwarzbraunen weichen Harzes zurück, aus welchem man durch successives Auskochen mit Wasser und Stehenlassen des Filtrates oder unter Wiederholung der sämmtlichen Operationen mit Bleiessig etc. meist noch grössere Mengen Ruberythrinsäure gewinnen kann.

Die von dem Harz abfiltrirte gelbrothe Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und von Neuem mit Bleiessig gefällt. Der entstehende jetzt sehr schön zinnoberrothe Bleiniederschtag wird abermals, nachdem er gut ausgewaschen, unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Bleisulfid mit Wasser ausgekocht. Beim Einengen und Erkalten der nun rein goldgelben Lösung krystallisirt die Ruberythrinsäure in schönen citronengelben Nädelchen, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser analysenrein sind und bei 258° schmelzen. Die Ausbeute an reiner Ruberythrinsäune betrug im Ganzen 0.1 pCt. vom Gewicht des Krapps.

Die bei der Extraction des Krapps, wie oben erwähnt, erhaltenen gelbgefärbten Zuckerkrystalle werden zur Reinigung in möglichst wenig

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 80, 324.

Wasser gelöst, filtrirt und durch Zusatz von viel Alkohol zum Auskrystallisiren gebracht.

Meist erhält man sie nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieser Operation rein weiss. Die Krystalle zeigen alle Eigenschaften des Rohrzuckers. Als solcher wurden sie ferner durch folgende quantitative Versuche erwiesen.

Bei der Analyse ergaben sie:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{22}O_{11}$
C	42.08	42.10 pCt.
H	6.47	6.43 »

Die Polarisation einer gewogenen Menge derselben entsprach einem Gehalt von 99.26 pCt. Rohrzucker.

Nach der Inversion ergab die Bestimmung mit Fehling'scher Lösung einen Gehalt von 99,37 pCt. Rohrzucker.

Der Gewichtsverlust an Kohlensäure beim Vergähren mit Hefe liess einen Gehalt von 100.00 pCt. Rohrzucken constatiren. Der bei der Gährung entstandene Alkohol wurde qualitativ nachgewiesen.

Rohrzucker im Krapp hat zuerst Stein[1]) nachgewiesen. Er erhielt 8 pCt. vom Gewicht seines Krapps an rohen Krystallen, während der vorliegende Krapp nur etwa 3 pCt. davon ergab. Er identificirte den Rohrzucker als solchen durch Polorisation, Krystallmessung, Analyse und durch qualitative Reactionen.

Aus der erhaltenen Alkoholmenge beim Vergähren mit Hefe schloss Stein auf einen Gesammtzuckergehalt von 14—15 pCt., während Schunck in einem von ihm untersuchten Krapp etwa 2 pCt. Gesammtzucker erhielt. Ein zu gleichem Zwecke angestellter Versuch ergab in dem kankasischen Krapp einen Gesammtzuckergehalt von 7 pCt.

Um Aufschluss über die Gesammtmenge des im vorliegenden Krapp enthaltenen Farbstoffes zu gewinnen, wurde folgendermaassen verfahren:

200 g lufttrockenen Krapps wurden solange mit immer neuen Alkoholmengen (im Ganzen 4 L) unter Zusatz vou etwas Salzsäure kochend extrahirt, bis die Wurzel die rein hellgraue Farbe der Holzfaser angenommen hatte und Beizproben nicht mehr anfärbte. Die alkoholische Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingeengt, der Farbstoff mit Wasser gefällt, abfiltrirt und vollständig ausgewaschen. Hierauf wurde er bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet und so 20 g rohen Farbstoffs, also 10 pCt. vom Gewicht des lufttrocknen Krapps erhalten.

Um den Gehalt dieses rohen Farbstoffs an reinem Farbstoff annähernd zu bestimmen, wurde das Färbevermögen desselben vergleichsweise festgestellt. Zu dem Zwecke wurden je für sich gleiche

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie 107, 445.

Quantitäten von chemisch reinem Alizarin, von getrocknetem Alizarinblaustich und von dem erwähnten Rohfarbstoff in 3 Farbbädern mit viel Wasser gleichmässig zum Sieden erhitzt und in jedes der Bäder so lange gleich grosse Stücke gebeizten Zeuges gebracht, als sich letzteres noch ausfärbte. Durch Abzählen der ausgefärbten Stücke unter Berücksichtigung ihrer Farbetöne liess sich feststellen, dass der erhaltene Rohfarbstoff sich dem Färbevermögen nach zu reinem Alizarin etwa wie 7 : 12 verhielt. Daraus ergiebt sich der Gesammtgehalt des Krapps an reinem Farbstoff annähernd zu 6 pCt.

Da die Nüancen der Färbeproben deutlich zeigten, dass der Krapp neben Alizarin viel Purpurin enthielt, wurde durch vergleichende Färbeversuche mit bekannten Mischungen von reinem Alizarin und reinem Purpurin dieselben Färbenüancen herzustellen versucht. Ungefähr enthielt danach dieser Krapp gleiche Theile Alizarin und Purpurin. Kleine Mengen Xanthopurpurin konnten gleichfalls in dem Krapp durch Auskochen der Farbstoffe mit Barytwasser nachgewiesen werden.

Da nach herkömmlichen Annahmen der Krapp meist etwa bis zu 2 pCt. Farbstoff enthalten soll, so liegt hier jedenfalls ein ausnahmsweise farbreicher Krapp vor, der sich wohl auch gerade deshalb so lange gegenüber dem künstlichen Farbstoff gehalten hat. Allerdings dürfte die frühere Schätzung der Farbstoffmengen im Krapp wohl etwas zu niedrig deshalb ausgefallen sein, weil man den Krapp meist nur nach seinem unmittelbaren Färbevermögen beurtheilte und also die Mengen, welche als nicht färbende Glykoside darin enthalten waren, sowie die nicht ganz unbeträchtlichen, welche beim Ausfärben von der Wurzel zurückgehalten werden, nicht mitschätzte.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

477. A. W. Hofmann: Noch einige weitere Beobachtungen über das *o*-Amidophenylmercaptan und seine Abkömmlinge.

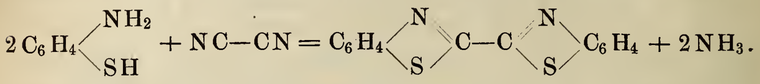
[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I, No. DCLXXXII.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Das Amidophenylmercaptan ist ein Körper von ausserordentlicher Reactionsfähigkeit, welchen man nicht in die Hand nehmen kann, ohne neue Umbildungen zu beobachten. Seit meiner letzten Mittheilung an die Gesellschaft sind einige weitere Versuche mit dieser Substanz angestellt worden, welche ich vor dem Schlusse des Semesters noch nachtragen will.

Einwirkung des Cyans auf das Amidophenylmercaptan.

In einer früheren Abhandlung[1]) ist bereits erwähnt worden, dass das Amidophenylmercaptan auf verschiedenen Wegen in die Oxalylverbindung, aus der es ursprünglich gewonnen worden war, wieder zurückgeführt werden kann. In vollendeter Reinheit erhält man dieselbe, wenn man einen Strom Cyangas in die erwärmte alkoholische Lösung des Mercaptans einleitet. Nach kurzer Frist erscheinen farblose Krystalle der Oxalylverbindung, während die Lösung Ammoniak enthält:



Amidin. Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man, statt das Mercaptan im Ueberschusse anzuwenden, das Cyan vorwalten lässt. Löst man kleine Mengen des Mercaptans in einer starken alkoholischen Lösung von Cyan, so färbt sich die Flüssigkeit sofort gelb, und nach zehn bis fünfzehn Minuten beginnen sich aus der mittlerweile tiefbraun gewordenen Lösung glänzende, fast farblose Nadeln auszuscheiden. Nach einer Stunde ist die Reaction, bei welcher eine gelinde Wärmeentwickelung stattfindet, als beendet anzusehen. Die auf die angegebene Weise erhaltenen Krystalle unterscheiden sich sofort durch ihre Löslichkeit in Alkohol von dem Oxalylkörper. Auch in Aether und Benzol sind sie löslich; aus dem letztgenannten Lösungsmittel lässt sich die neue Verbindung am besten krystallisiren. Aus Alkohol erhält man den Körper in Nadeln, aus Benzol in Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 150°; bei dieser Temperatur zersetzt sich aber die Verbindung unter lebhafter Gasentwickelung.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle ergab Werthe, welche der Formel

$$C_8H_7N_3S$$

entsprechen:

	Theorie		Versuch	
C_8	96	54.24	54.48	—
H_7	7	3.95	4.07	—
N_3	42	23.73	—	23.98
S	32	18.08	—	—
	177	100.00		

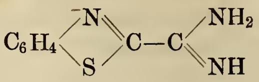
Der Körper ist also durch einfache Anlagerung von 1 Mol. Cyan an das Amidophenylmercaptan entstanden:

$$C_6H_7NS + C_2N_2 = C_8H_7N_3S.$$

Versucht man ein Bild der Anordnung der Elemente in dieser Ver-

[1]) Hofmann, diese Berichte XIII, 1228.

bindung zu gewinnen, so scheint es angezeigt, derselben einen amidinartigen Charakter beizulegen, welcher in der Formel



seinen Ausdruck findet.

Es wäre also Acediamin, in welchem die 3 At. Wasserstoff der Methylgruppe durch den dreiwerthigen Rest $\left(C_6H_4{<}^{N}_{S}\right)^{III}$ ersetzt sind. In der That besitzt die neue Substanz schwach basische Eigenschaften. Sie löst sich in verdünnten Säuren, Salzsäure oder Essigsäure, auf und wird aus diesen Lösungen auf sofortigen Zusatz von Natriumcarbonat wieder unverändert gefällt. Uebergiesst man die Krystalle mit concentrirter Salzsäure, so entsteht alsbald ein chlorwasserstoffsaures Salz, welches sich aber beim Auflösen in Wasser, zumal beim Erwärmen, rasch zerlegt.

Dagegen gelingt es sowohl ein Platinsalz als auch ein Goldsalz der Base zu erzeugen.

Das Platinsalz wird am besten gewonnen, wenn man die Base mit concentrirter Salzsäure behandelt und das so gebildete salzsaure Salz, ohne es aufzulösen, mit Platinchlorid übergiesst. Es entsteht ein nadelförmiges Platinsalz, welches man zweckmässig, um seine Reinheit zu sichern, in der Mutterlauge zerreibt und alsdann mit concentrirter Salzsäure auswäscht. Man darf bei der Darstellung des Platinsalzes nicht säumen, weil man sonst Gefahr läuft, dass sich demselben etwas Platinsalmiak beimischt. In dem bei 110° getrockneten Salze wurden 33.09 und 33.19 pCt. Platin gefunden; dieser Platingehalt weist auf die Formel

$$C_8H_7N_3S \,.\, 2HCl \,.\, PtCl_4$$

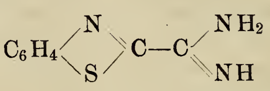
hin, welche 33.17 pCt. Platin verlangt. Es war etwas auffallend, 1 Mol. Amidin in dem Platinsalz mit 2 Mol. Salzsäure verbunden zu sehen; zumal es in dem gleich zu erwähnenden Goldsalze einsäurig auftritt. Man kann aber die oben gegebene Formel nicht wohl bezweifeln, da die beiden angeführten Platinzahlen mit Salzen von verschiedener Darstellung erhalten worden sind.

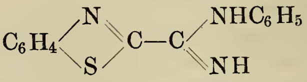
Die Darstellung des Goldsalzes bietet geringere Schwierigkeit. Man erhält es in Gestalt schwerlöslicher feiner Nadeln auf Zusatz von Goldchlorid zu der frischbereiteten Lösung des salzsauren Amidins. Es scheint stabiler zu sein wie das Platinsalz; indessen würde auch eine beginnende Zersetzung, in welcher sich Ammoniak ausscheidet, wegen der Löslichkeit des Ammoniumgoldsalzes ohne erheblichen Einfluss auf die Zusammensetzung des Goldsalzes bleiben. Die normale Formel

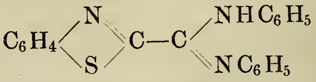
$$C_8H_7N_3S \,.\, HCl \,.\, AuCl_3$$

verlangt 38.04 pCt. Gold. In dem bei 100° getrockneten Salze wurde 38.07 pCt. gefunden.

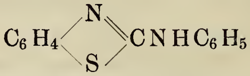
Phenylirte Amidine. Die Zusammensetzung des Amidophenylmercaptanamidins wurde überdies auch noch durch die Untersuchung zweier phenylirter Abkömmlinge erhärtet. Erwärmt man das Amidin mit einem Ueberschusse von Anilin, so entwickelt sich sofort Ammoniak in Strömen, bei lange fortgesetztem Kochen auch unzweifelhaft Blausäure. Die Ammoniakentwickelung wird durch den Uebergang des Amidins in ein monophenylirtes und in ein diphenylirtes Substitutionsproduct bedingt.

Amidin 

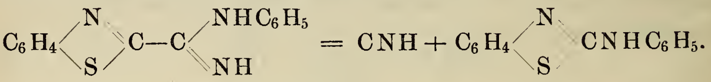
Monophenylamidin 

Diphenylamidin 

Die Blausäureentwickelung dürfte von der gleichzeitigen Bildung eines Körpers



herrühren, den ich früher durch Einwirkung von Anilin auf das sogenannte Chlorphenylsenföl erhalten habe[1]):



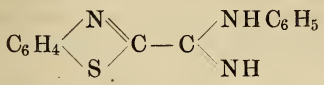
Die Reaction ist aber nicht weit genug verfolgt worden, um die Bildung dieses Körpers im Versuche nachzuweisen.

Versetzt man das Reactionsproduct, wenn die Ammoniakentwickelung aufgehört hat, mit Wasser und leitet durch die Flüssigkeit einen Strom von Wasserdampf, um den Ueberschuss von Anilin zu entfernen, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, auf welcher ein gefärbtes Oel schwimmt, das sich leicht abheben lässt. Aus der klaren wässerigen Lösung scheiden sich beim Erkalten gelbliche Krystalle aus, welche das diphenylirte Amidin darstellen. Das von der heissen wässerigen Flüssigkeit abgehobene Oel erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, in welcher man unschwer das monophenylirte Amidin erkennt.

---

[1]) Hofmann, diese Berichte XIII, 12.

Was zunächst die in Wasser unlösliche einfach phenylirte Verbindung anlangt, so lässt sich dieselbe leicht rein erhalten, wenn man das erstarrte braune Oel in Salzsäure löst und die mit Ammoniak wieder ausgefällte Base ein paar Mal aus Alkohol umkrystallisirt. So dargestellt, bildet der Körper schwach gelbgefärbte Blättchen, welche bei 118° schmelzen und in Alkohol und Aether löslich sind. Die bei 100° getrocknete Base lieferte 66.07 pCt. Kohlenstoff und 4.57 pCt. Wasserstoff. Die Formel

 $= C_{14}H_{11}N_3S$

verlangt 66.40 pCt. Kohlen- und 4.35 Wasserstoff. Das phenylirte Amidin löst sich in Salzsäure ohne Zersetzung auf; das salzsaure Salz bildet lange Nadeln, welche sich aus Wasser umkrystallisiren lassen. Mit Platinchlorid und Goldchlorid liefert es Doppelsalze.

Das mit ersterem gebildete ist in Wasser ziemlich löslich. Beim Eindampfen der concentrirten salzsauren Lösung scheidet es sich in kleinen, aus concentrisch gruppirten Nadeln zusammengesetzten Kügelchen ab. Auch aus Alkohol, von dem es reichlich aufgenommen wird, ist es nur undeutlich krystallisirt zu erhalten. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab einen Platingehalt von 21.53 pCt., entsprechend der Formel

$$C_{14}H_{11}N_3S . 2HCl . PtCl_4,$$

welche 21.25 pCt. verlangt.

Das Goldsalz des monophenylirten Amidins ist in Wasser ebenfalls leicht löslich. Es lässt sich indess durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ohne Schwierigkeit im Zustande der Reinheit gewinnen. Man erhält es dann in Form hellgelber rhombischer Blättchen. Dieselben lieferten, bei 100° getrocknet, nach dem Verbrennen 33.43 und 33.21 pCt. Gold. Die Formel

$$C_{14}H_{11}N_3S . HCl . AuCl_3$$

erfordert 33.16 pCt. Wie aus den angeführten Zahlen hervorgeht, erscheint das einfach phenylirte Amidin wie die Muttersubstanz selbst im Platinsalz zweisäurig, im Goldsalz einsäurig.

Das diphenylirte Amidin, welches, wie erwähnt, in wässeriger Lösung erhalten wird, ist derselben, soweit es sich nicht beim Erkalten ausscheidet, durch Aether zu entziehen. Die Reinigung gelingt leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Die Base stellt weisse, silberglänzende Blättchen dar, deren Schmelzpunkt bei 129° liegt. In Alkohol und Aether sind sie leicht löslich.

Platin- und Goldsalz der Verbindung unterscheiden sich von den entsprechenden Salzen des monophenylirten Amidins durch ihre Schwerlöslichkeit und die Leichtigkeit, mit der sie krystallisiren.

Das Platinsalz bildet schöne, dunkelgelbe Blättchen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab 26.58 und 26.55 pCt. Platin; der Formel:

$$C_{20}H_{15}N_3S \,.\, 2HCl \,.\, PtCl_4$$

entsprechen 26.35 pCt.

Das Goldsalz krystallisirt in goldgelben, concentrisch gruppirten, haarförmig gekrümmten Nadeln. Bei 100° getrocknet, lieferte dasselbe 39.24 und 39.21 pCt. Gold, welche Zahlen auf die Formel

$$C_{20}H_{15}N_3S \,.\, 2(HCl \,.\, AuCl_3)$$

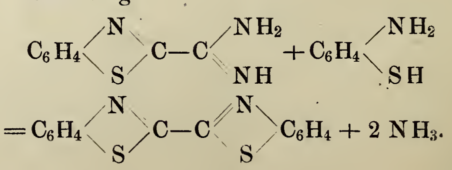
hindeuten, die 38.98 pCt. verlangt.

Das Diphenylderivat des Amidins tritt, wie daraus hervorgeht, nicht nur im Platinsalz, sondern auch im Goldsalz zweisäurig auf. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass auch hier für jede der Bestimmungen sowohl des Platin- als auch des Goldgehaltes die Substanz neu dargestellt worden war.

Beide Phenylsubstitutionsproducte des Amidins zeichnen sich im Gegensatz zu diesem durch grosse Beständigkeit aus. Sie können mit Salzsäure erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Auch unter dem Einflusse des Amidophenylmercaptans, durch welches das Amidin sofort zerlegt wird, erleiden die Phenylderivate keine Veränderung.

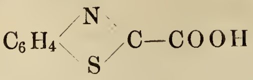
Umbildungen des Amidins.

Da sich bei der Einwirkung eines Ueberschusses von Mercaptan auf Cyan der Oxalylkörper bildet, so durfte man mit Zuversicht erwarten, dass sich letzterer auch durch Wechselwirkung des Mercaptans mit dem intermediären Amidin bilden werde. Es ist dies in der That der Fall. Erwärmt man eine alkoholische Lösung des Amidins mit einigen Tropfen Mercaptan, so scheiden sich sofort unter Ammoniakentwickelung die Krystalle der Oxalylverbindung aus, welche sowohl durch ihre Schwerlöslichkeit als auch durch den eigenthümlich bitteren Geschmack der alkoholischen Lösung gekennzeichnet sind. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Mit grosser Leichtigkeit erleidet das Amidin auch noch auf andere Weise durch Ammoniakabspaltung eine bemerkenswerthe Umsetzung.

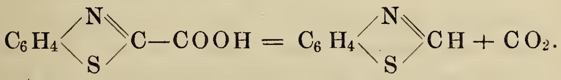
Fügt man zu der alkoholischen Lösung desselben alkoholisches Kalihydrat, so scheiden sich unter Ammoniakentwickelung schwerlösliche Blättchen des Kalisalzes der Säure



aus. Nach 12stündiger Einwirkung ist die Reaction als beendet zu betrachten. Das Salz löst sich sehr leicht in kaltem Wasser; aus seiner concentrirten wässerigen Lösung erhält man durch vorsichtigen Zusatz von concentrirter Salzsäure die freie Säure in Gestalt weisser spargelkrautartig gruppirter Nädelchen. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol, nicht ganz so leicht in Wasser und Salzsäure. Dass man es hier mit einem Körper von der oben angeführten Formel zu thun habe, ergab die Analyse der *in vacuo* getrockneten Säure.

	Theorie		Versuch
C_8	96	53.63	53.15
H_5	5	2.80	3.32
N	14	7.83	—
S	32	17.87	—
O_2	32	17.87	—
	179	100.00	

Die Abweichung der gefundenen von den berechneten Zahlen rührt davon her, dass dem Umkrystallisiren der Substanz nicht unerhebliche Schwierigkeiten im Wege stehen. Auf einem Uhrglase gelingt es, bei Anwendung grosser Vorsicht die Säure aus Wasser umzukrystallisiren; kocht man jedoch die Lösung, so bemerkt man sofort den Geruch der mit den Wasserdämpfen entweichenden Methenylbase, während sich gleichzeitig Kohlensäure entwickelt:



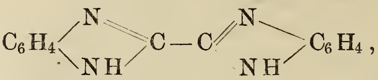
Das Auftreten der Methenylbase wurde durch eine Platinbestimmung erhärtet, welche 28.79 pCt. Platin ergab, während das Platinsalz der Methenylbase 28.88 pCt. Platin verlangt. Die gleiche Spaltung erfolgt langsam beim Trocknen der Substanz im Wasserbade, plötzlich im Augenblicke des Schmelzens, welches bei 108° eintritt.

Direct kann man diese Säure auch aus dem Amidin erhalten, wenn man dessen Lösung in concentrirter Salzsäure mit Wasser verdünnt; nach kurzer Zeit hat sich die Säure vollkommen abgeschieden.

Dieselbe Säure bildet sich auch durch Oxydation der Aethenylbase mittelst kalter wässeriger Kaliumpermanganatlösung. Doch gelingt es auf diese Weise, selbst bei heftigem Schütteln, nur minimale Mengen der Säure zu erhalten; der weitaus grösste Theil der Verbindung zersetzt sich alsbald weiter in Kohlensäure und die Methenylbase, so dass sich

im Filtrat erhebliche Mengen Kaliumcarbonat vorfinden. Wendet man das Permanganat in essigsaurer Lösung an, so spaltet sich die ganze Menge der Säure in obiger Weise. Andere Oxydationsmittel sind ohne Einfluss auf die Aethenylbase.

Die hier verzeichneten Ergebnisse erinnern lebhaft an einige Körper, welche von verschiedenen Forschern in letzter Zeit dargestellt worden sind. Was zunächst die Oxalylverbindung anbelangt, so sind derselben völlig analog gebaute Substanzen durch Hübner[1]) und später durch Hinsberg[2]) zur Kenntniss gelangt. Ersterer gewann durch Reduction des Oxorthonitranilids das Anhydroxanilid:

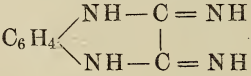


letzterer erhielt durch Erhitzen von Oxalyldiamidotoluol die entsprechende Tolylverbindung.

Zu dem als Amidin des Amidophenylmercaptans oben beschriebenen Körper scheinen einige Verbindungen in naher Beziehung zu stehen, welche von Bladin[3]) aus aromatischen Diaminen dargestellt worden sind. Durch Einwirkung von Cyan auf Orthophenylendiamin hat der genannte Chemiker ein Additionsproduct von der Zusammensetzung

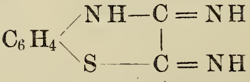
$$C_8H_8N_4$$

gewonnen, dessen Constitution er durch die Formel

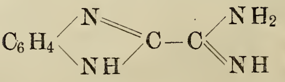


ausdrückt.

Phenylendiamin und Amidophenylmercaptan sind vollkommen analog zusammengesetzte Körper; es liegt deshalb nahe, anzunehmen, dass auch die durch Einwirkung des Cyans aus dieselben entstehenden Derivate noch eine analoge Constitution besitzen. Man muss daher entweder für die oben von mir beschriebene Verbindung die Formel:



gelten lassen, oder aber den Bladin'schen Körper durch den Ausdruck



wiedergeben.

Beide Substanzen verlieren unter dem Einflusse von Säuren Ammoniak, indem Wasser eintritt; es entstehen wieder zwei offenbar in

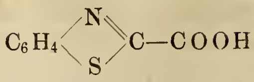
---

[1]) Hübner, Lieb. Ann. CCIX, 370.

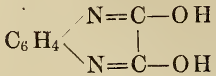
[2]) Hinsberg, diese Berichte XV, 2690.

[3]) Bladin, diese Berichte XVIII, 666.

ganz analoger Reaction gebildete Körper. Der aus dem Amidin erhaltenen Säure ist oben die Formel

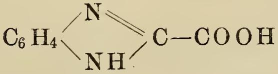


gegeben worden. Bladin glaubt, für die von ihm gefundene Verbindung die Formel



ausdrücken zu müssen.

Die Constitution der aus dem Amidin gebildeten Säure erscheint im Hinblick auf ihre leichte Umwandlung in die Methenylbase, sowie auch durch ihre Bildung aus der Aethenylbase kaum zweifelhaft. Sollte nicht auch für die von dem Phenylendiamin sich ableitende Substanz eine ähnliche Constitution anzunehmen sein, welche sich in der Formel



spiegeln würde? Der Parallelismus wäre auf diese Weise ein vollkommener. Eine endgültige Entscheidung der Frage wird sich leicht durch den Versuch gewinnen lassen.

Darstellung des Amidophenylmercaptans.

Gelegentlich der im Vorgehenden beschriebenen Versuche ist das Amidophenylmercaptan wieder mehrfach dargestellt worden. Ich habe zu dem Ende nach wie vor den oft genug erwähnten Oxalylkörper verwendet, von welchem von der früheren Untersuchung her noch grössere Mengen vorhanden waren. Durch einen einfachen Schmelzprozess mit Alkali erhält man das Amidophenylmercaptan in nahezu theoretischer Ausbeute. Aber die Darstellung des Oxalylkörpers ist eine umständliche und zeitraubende. Ich bin desshalb in der letzten Zeit wieder zu der Verbindung zurückgekehrt, aus der ich das Amidophenylmercaptan ursprünglich erhalten hatte[1]), nämlich zu der Benzenylverbindung, welche sich mit solcher Leichtigkeit darstellen lässt. Die Schmelze der Benzenylverbindung mit Kalihydrat erfolgt am zweckmässigsten in einer Porzellanschale, welche man über freiem Feuer erhitzt. Es wurden in der Regel 50 g der Benzenylverbindung mit 200 g Kalihydrat verschmolzen, die man mit wenig Wasser angefeuchtet hatte. Die Schmelze ist in 10 bis 15 Minuten beendet; sobald die Masse heftig aufschäumt, wird das Feuer entfernt. Während der Operation entwickeln sich scharfe Dämpfe; man muss daher unter einem gutziehenden Schornstein oder besser im Freien arbeiten. Bei

[1]) Hofmann, diese Berichte XII, 2363.

einigen Versuchen hat man diese Dämpfe condensirt; sie bestehen wesentlich aus der Benzenylverbindung; es verlohnt sich aber nicht die kleine Menge der Substanz, die sich verflüchtigt, wieder zu gewinnen. Die einigermassen erkaltete Schmelze wird nunmehr mit siedendem Wasser übergossen; man erhält eine dunkelgefärbte Lösung, in welcher etwa nicht verwandelte Benzenylverbindung suspendirt ist. Die Flüssigkeit, in welcher sich neben Kaliumbenzoat das Kaliumsalz des Amidophenylmercaptans befindet, wird mit Salzsäure nahezu neutralisirt, wobei stets etwas Mercaptan in Freiheit gesetzt wird, welches an der Luft oxydirt alsbald zu Disulfid erstarrt. Das so gebildete Disulfid wird abfiltrirt, und das stark verdünnte Filtrat allmählich mit einer Lösung von Kaliumbichromat versetzt, welche sofort einen bräunlichen Niederschlag hervorbringt. Dieser Niederschlag ist eine Mischung von dem Disulfid des Amidomercaptans mit Chromoxyd. Sobald der Niederschlag anfängt eine sehr dunkle Färbung anzunehmen, muss man aufhören, noch mehr Bichromat hinzuzusetzen, da durch weitere Oxydation ein Theil des gebildeten Disulfids zerstört werden könnte.[1]) Die Scheidung des Chromoxydes von dem Disulfide wird durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol bewerkstelligt. Bei gut geleiteter Operation erhält man auf diese Weise aus der Benzenylverbindung 70 bis 75 pCt. der theoretischen Ausbeute an Disulfid.

Aus dem Disulfid kann man nunmehr das Mercaptan durch Reduction mit Zinn und Salzsäure darstellen; die entzinnte Lösung liefert beim Eindampfen eine schöne Krystallisation des Chlorhydrats. Ueberschichtet man eine Lösung dieses Salzes mit Aether und fügt dann eine äquivalente Menge Natriumcarbonat hinzu, so erhält man eine ätherische Lösung des Mercaptans, welche für die meisten Fälle genügt. Will man die Methenyl- oder die Aethenylbase darstellen, so braucht das Mercaptan gar nicht in Freiheit gesetzt zu werden, denn man kann das Chlorhydrat direct mit Natriumformiat oder -acetat destilliren. Oft genug ist es nicht einmal nothwendig das Disulfid zu reduciren; so kann man z. B. die Methenylbase sowohl wie die Aethenylbase durch Digestion des Disulfids mit krystallisirbarer Ameisensäure oder Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Zink erhalten, wobei allerdings ein kleiner Verlust durch Bildung der Formyl- beziehungsweise Acetylverbindung des Amidophenylmercaptans entsteht.

Vor einiger Zeit ist von P. Jacobson[2]) ein anderer Weg angegeben worden, um zu den Körpern dieser Gruppe zu gelangen. Derselbe stellt zunächst das Thioacetanilid im wesentlichen nach der von mir angegebenen Methode[3]) durch Behandlung von Acetanilid mit Phosphorpentasulfid dar

---

[1]) Hofmann, diese Berichte XX, 1797.
[2]) Jacobson, diese Berichte XIX, 1072.
[3]) Hofmann, diese Berichte XI, 339.

und oxydirt diese Verbindung, die sich von der Aethenylbase nur durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasserstoff unterscheidet, mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz. Ich habe diese Versuche wiederholt und kann die Angaben Jacobson's in jeder Beziehung bestätigen, bin aber doch stets bei der Darstellung selbst der Aethenylbase wieder zu der Kalischmelze der Benzenylverbindung zurückgekehrt, welche die Base immerhin noch schneller und reichlicher liefert. Auch verdient hervorgehoben zu werden, dass die für die Darstellung der Aethenylbase empfohlene Methode für die Gewinnung der Methenylbase gar nicht angewendet werden kann. Das Thioformanilid liefert bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz keine Methenylbase, sondern nur Anilin und Azobenzol.

Physiologische Wirkung des Amidophenylmercaptans.

Es wurde oben der scharfen Dämpfe gedacht, welche sich bei der Kalischmelze der Benzenylverbindung entwickeln. Diese Dämpfe üben eine sehr unliebsame Wirkung auf die Haut aus. Nach einiger Zeit stellt sich ein heftiges Jucken im Gesicht sowohl als an den Händen ein, welchem in kurzer Frist die Bildung von Exzemen neben gleichzeitiger starker Anschwellung der Haut folgt. An den Händen zeigt sich die Erscheinung ganz besonders auffallend zwischen den Fingern. Schliesslich bilden sich Blasen, die sich nach einiger Zeit unter Austritt einer farblosen Flüssigkeit öffnen. Es sind keineswegs ausschliesslich die bei der Kalischmelze der Benzenylverbindung sich entwickelnden Dämpfe, welche diese Wirkung üben; Lösungen des Amidomercaptans mit der Haut in Berührung gebracht rufen dieselbe Erscheinung hervor; ja die Hand, an der nur ein wenig von der Substanz haftet, kann durch Berührung die Affection auf andere Körpertheile übertragen. Auffallend ist es, dass die Wirkung bei verschiedenen Personen ganz ungleich ist. Während Einige mit dem fraglichen Mercaptan gar nicht arbeiten können, ohne von diesen Exzemen heimgesucht zu werden, haben Andere nicht im Geringsten von denselben zu leiden.

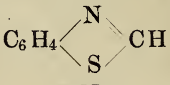
Uebrigens ist es nicht nur das Amidophenylmercaptan, welches die Haut in der gedachten Weise reizt. Alle Abkömmlinge des Phenylmercaptans scheinen ähnlich zu wirken. Hr. Prof. Baumann schreibt mir, dass er bei seiner Arbeit über die Mercaptursäure ganz ähnliche Erfahrungen gemacht hat. Diese Hautaffectionen stellten sich bei ihm in solcher Heftigkeit ein, dass er genöthigt war, seine Arbeit zeitweise zu unterbrechen. Hr. Baumann beobachtete gleichfalls, dass Einige seiner Practikanten von den Mercaptanabkömmlingen heftig angegriffen wurden, während bei Anderen jede Wirkung ausblieb. Er beobachtete überdies, dass die Haut auch nach dem Verschwinden der Affection noch eine Zeit lang für alle äusseren Einflüsse in hohem Grade empfindlich bleibt, eine Wahrnehmung, welche ich vollkommen bestätigen kann.

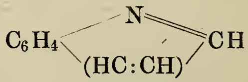
Nachschrift.

Cyanin der Amidophenylmercaptanbasen.

Während diese Blätter durch die Presse gehen, ist noch eine Beobachtung gemacht worden, welche hier flüchtig erwähnt werden soll, da sich in den geschäftigen Wochen unmittelbar vor den Ferien kaum die nöthige Musse finden dürfte, die beobachteten Erscheinungen weiter zu verfolgen.

Wer längere Zeit mit der Methenyl- und Aethenylbase des Amidophenylmercaptans gearbeitet hat, ist gewiss durch den Geruch dieser Körper lebhaft an die Pyridin- und mehr noch an die Chinolinbasen erinnert worden. Die genannten Amidophenylmercaptanderivate gleichen den Basen der Chinolinreihe auch noch in anderer Beziehung. Wie die letztgenannten sind sie einsäurige, tertiäre Monamine, deren Siedepunkte von denen der Chinolinbasen nicht weit abliegen. Auch die Salze der beiden Klassen von Basen zeigen eine unverkennbare Aehnlichkeit; so bilden z. B. die Methenyl- und Aethenylbase schwerlösliche, krystallinische Pikrate und aus heissem Wasser umkrystallisirbare Chromate, Salze, die man mit den entsprechenden Verbindungen des Chinolins und Chinaldins verwechseln könnte. Man denkt dabei unwillkürlich daran, dass auch die Constitution beider Körper eine gewisse Analogie bietet, welche in den Formeln

Methenylbase 

Chinolin 

einen Ausdruck findet. Es ist nicht zu verkennen, dass beide Substanzen in derselben Beziehung zu einander stehen wie Thiophen und Benzol.

Betrachtungen der angedeuteten Art haben mich veranlasst, einen Versuch anzustellen, dessen Ergebniss eine noch engere Beziehung zwischen beiden Klassen von Verbindungen anzudeuten scheint.

Schon vor mehr als 30 Jahren hat Greville Williams [1]) auf das seltsame Verhalten aufmerksam gemacht, welches die alkylirten Ammoniumjodide der Chinolinbasen unter dem Einflusse der Alkalien zeigen. Es entstehen eigenthümliche Salze, welche im reflectirten Lichte metallglänzend, im durchfallenden Lichte blau bis violett erscheinen und sich auch mit denselben Farben in Alkohol lösen. Die Untersuchung einer unter dem Namen Cyanin damals alsbald im Handel auftretenden Substanz lieferte mir [2]) bei der Analyse Zahlen, welche darauf hinzuweisen schienen, dass sich die in Rede stehenden

[1]) Greville Williams, Chem. News I, 15.

[2]) Hofmann, R. Soc. Proc. XII, 410.

Körper durch Abspaltung von 1 Mol. Jodwasserstoff aus 2 Mol. alkylirtem Ammoniumjodid der Chinolinbasen bilden. Das Ergebniss meiner Versuche liess mich ein Gemenge von einem in angedeuteter Weise aus dem Jodamylat des Chinolins entstandenen mit einem aus dem Jodamylat des Lepidins sich ableitenden Körper vermuthen. Da sich die aus den Chinolinbasen entstehenden Farbstoffe als äusserst unbeständig erwiesen, so sind dieselben bald in Vergessenheit gerathen; auch hat die Untersuchung derselben geruht, bis die schöne Skraup'sche Chinolinsynthese verschiedenen Forschern Gelegenheit geboten hat, dieselbe wieder aufzunehmen. Zunächst haben Hoogewerff und van Dorp[1]) durch Versuche in der Amylreihe und kurz darauf Spalteholz[2]) durch solche in der Aethylreihe gezeigt, dass das Cyanin nicht, wie ich geglaubt hatte, ein Gemenge zweier homologer Farbstoffe ist, sondern ein einheitlicher Körper, an dessen Bildung zwei benachbarte Homologe betheiligt sind. Ferner sind die genannten holländischen Forscher[3]) bei einer eingehenden Untersuchung dieser Körpergruppe zu der Ansicht gelangt, dass sich bei der Farbstoffbildung aus dem Doppelmolecul der alkylirten Ammoniumjodide ausser Jodwasserstoff noch 1 Mol. Wasserstoff loslöse, womit auch die Beobachtung von Williams[4]) übereinstimmt, dass man gleichfalls Cyanin erhält, wenn man das Alkali durch Quecksilberoxyd oder ein anderes leicht reducirbares Oxyd ersetzt.

Es lag nahe, den Cyaninversuch mit den Abkömmlingen des Amidophenylmercaptans zu wiederholen. Ich habe schon früher[5]) gezeigt, dass sich die Methenylbase bei 100^0 sehr leicht mit Jodmethyl vereinigt. Dasselbe gilt, wie ich neuerdings gefunden habe, auch von der Aethenylbase. Auch mit Jodäthyl verbinden sich beide Basen ohne Schwierigkeit. Da sich aber die Farbstoffbildung am besten mit den Amylabkömmlingen vollzieht, so wurden auch diese alsbald dargestellt. Die Vereinigung erfolgt nicht ganz so schnell als in der Methyl- und Aethylreihe; gleichwohl lassen sich auch die Jodamylate durch eine 2—3 stündige Digestion der beiden Componenten bei einer Temperatur von 140—150^0 erhalten. Während das Jodamylat der Aethenylbase sofort in wohl ausgebildeten Krystallen gewonnen wird, ist das Rohproduct der Einwirkung des Jodamyls aut die Methenylbase ein Harz, das man aber sofort in schöne weisse Krystalle verwandeln kann, wenn man es in wenig Alkohol löst und die Lösung mit Aether versetzt. Es sind weisse krystallisirte Ver-

[1]) Hoogewerff und van Dorp, Rec. des trav. chim. II, 28 u. 41.
[2]) Spalteholz, diese Berichte XVI, 1847.
[3]) Hoogewerff und van Dorp, Rec. des trav. chim. III, 337.
[4]) Greville Williams, Jahrb. der Chemie 1859, 759.
[5]) Hofmann, diese Berichte XIII, 16.

bindungen, welche im Allgemeinen den Charakter der Jodide der Ammoniumbasen tragen.

Versetzt man die wässrige Lösung des Jodamylats der Methenylbase mit Ammoniak, so trübt sich die Flüssigkeit, aber es entsteht selbst nach längerem Kochen kein Farbstoff. Wiederholt man den Versuch mit dem Jodamylat der Aethenylbase, so wird auch in diesem Falle keine Andeutung von Farbstoffbildung wahrgenommen. Vermischt man aber beide Flüssigkeiten und fährt fort zu kochen, so erscheint alsbald eine dunkelrothe, harzige Masse, welche sich mit grünem Schiller an der Wand des Gefässes anlegt. Giesst man nunmehr die fast farblose wässerige Flüssigkeit ab und wäscht die noch immer halb flüssige harzige Masse ein paar Mal mit kaltem Wasser, so braucht man nur etwas Aether aufzugiessen, um eine rothe Flüssigkeit zu erhalten, in welcher prachtvolle, oft sehr wohl ausgebildete vierseitige Blättchen mit grünem Metallglanz aufflimmern. Sie werden auf ein Filter geworfen und mit Aether gewaschen, bis derselbe farblos abläuft.

Im durchfallenden Lichte zeigen die Krystalle eine violettrothe Farbe; in Wasser sind sie unlöslich, in siedendem Alkohol lösen sie sich nicht allzu reichlich mit tiefcarmoisinrother Farbe auf; beim Erkalten der Lösung scheidet sich der grössere Theil der Krystalle wieder aus, so dass die Flüssigkeit kaum noch intensiv gefärbt erscheint. Auf Zusatz von Säuren entfärbt sich die Flüssigkeit; Wasser oder Alkohol ruft aber die schöne rothe Farbe augenblicklich wieder zurück.

Wenn es sich nicht schon aus der Darstellung und dem ganzen chemischen Verhalten der neuen Substanz ergeben hätte, dass hier ein cyaninartiger Körper vorliege, so würde angesichts der Analyse jeder Zweifel geschwunden sein. Vollzieht sich die Cyaninbildung nach der Gleichung:

$$C_9H_7N, C_5H_{11}J + C_{10}H_9N, C_5H_{11}J = C_{29}H_{35}N_2J + HJ + H_2,$$

so muss der vorliegende Körper, seine Analogie mit dem Cyanin vorausgesetzt, in folgender Weise entstehen:

$$C_7H_5NS, C_5H_{11}J + C_8H_7NS, C_5H_{11}J = C_{25}H_{31}N_2S_2J + HJ + H_2.$$

Die Analyse des einmal aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Körpers hat in der That Zahlen geliefert, welche genau der eben angenommenen Formel entsprechen.

	Theorie		Versuch	
C_{25}	300	54.54	—	—
H_{31}	31	5.64	—	—
N_2	28	5.09	—	—
S_2	64	11.64	11.65	—
J	127	23.09	—	22.89
	550	100.00		

Die Versuchszahlen stimmen selbstverständlich auch mit der an Wasserstoff reicheren Formel, so dass die Frage, ob sich bei der Bildung dieser Körper wirklich Wasserstoff abspalte, noch eine offene bleiben muss.

Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, dass die Farbstoffbildung auch hier den Amyljodhydraten ebensowenig wie bei den Cyaninen der Chinolinbasen eigenthümlich ist; nur sind die Farbstoffe Amylreihe die bei weitem intensivsten. So geben z. B. die Methyljodhydrate der Methenyl- und der Aethenylbase einen mit scharlachrother Farbe in Alkohol löslichen Körper, welcher in goldroth flimmernden Blättchen krystallisirt.

Auch in der Naphtylreihe wurden ähnliche Versuche angestellt [1]). Gegen Jodamyl verhalten sich die entsprechenden Basen der Naphtylreihe ganz ebenso wie die der Phenylreihe; die Reinigung der Additionsproducte erfolgt in ähnlicher Weise wie dort. Kocht man nun die Amyljodhydrate beider Basen mit Ammoniak, so scheidet sich ein prachtvoll grün gefärbtes Harz ab, welches mit Alkohol eine eigenthümlich rothbraune, an der Oberfläche und in dünnen Schichten grün erscheinende Lösung giebt.

Kreuzt man die Naphtylverbindungen mit denen der Phenylreihe, so erhält man, je nachdem man die Aethenylverbindung der einen oder anderen Reihe anwendet, beim Kochen mit Ammoniak ein mehr grünes oder mehr rothes Harz; es gelang auch, aus letzterem Krystalle in Gestalt goldig-schimmernder Blättchen zu erhalten.

Versuche, die Amyljodhydrate der Chinolinbasen mit denen der Abkömmlinge des Mercaptans zu kreuzen, ergaben Farbstoffe, welche sich mit ausserordentlich intensiv dunkelrother Farbe in Alkohol lösten, bisher aber nicht krystallisirt werden konnten.

Es ist merkwürdig, dass, während die Abkömmlinge des Amidophenylmercaptans so leicht die prächtigsten Farbstoffe geben, diejenigen des analogen Amidophenols weder unter einander noch mit jenen gekreuzt auch nur eine Spur von Farbstoff liefern.

Ebenso wenig Erfolg hatten Versuche, welche in gleicher Richtung sowohl mit den Methyljodhydraten des Dimethylanilins und des Dimethyl-*p*-toluidins als auch mit denen des Pyridins und des Picolins angestellt wurden.

Es ist mir schliesslich eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. F. Gross und Hrn. F. Förster für ihre eifrige Mitwirkung bei den beschriebenen Versuchen meinen besten Dank auszusprechen.

---

[1]) In Bezug auf das früher (diese Berichte XX, 1800) über die Methenylbase der Naphtylreihe Gesagte, will ich noch hinzufügen, dass dieselbe nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrt, welche bei 45—46° schmelzen und aus Benzol umkrystallisirt werden können.

Berichtigungen:

Jahrg. XX, No. 10, S. 1845 in der Tabelle letzte Columne lies:
»**Drehungs**winkel« statt »Durchgangswinkel«.

Jahrg. XX, No. 10, S. 1845, Z. 3 v. o. lies: »**6.269**« statt »6.259«.

» » » » » 971, » 7 v. o. lies: »**6.266**« statt »2.266«.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Juli 1887, Abends 7 $^1/_2$ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 25. Juli 1887.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Wheeler, E. J., Maisch, Henry C. C., Seliwanoff, Th., Bergreen, Henry, Bischoff, Ernst, Göttingen;
Hall, T. S. B., M. D., C. M., New Westminster;
Henschke, Dr. A., Schreiber, H., Marburg;
Brentani, Joseph, Lugano;
Spilker, Adolf, Wolffenstein, R., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Calder, Professor Edwin E., Board of Trade Building Providence, R. J., U. S. A. (durch Chas. L. Reese und A. M. Comey);

Turpin, G. S., H. John's College, Cambridge (durch S. Ruhemann und F. Tiemann);

Shrague, Charles J., Renisgraben 1B, Göttingen (durch V. Meyer und L. Gattermann);

Pflug, Ludwig, chem. Inst., Strassburg i/E. (durch R. Fittig und L. Wolff);

Lohmann, Dr. Paul, Fabrikbesitzer, Hameln (durch J. F. Holtz und F. Tiemann);

Heinrichson, Gustav, Sagan (durch S. Kleemann und A. Bistrzycki).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

89. Fresenius, C. Remigius. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl. Lfrg. 7. (Schluss.) Braunschweig 1887.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
H. Landolt.	A. Pinner.

Mittheilungen.

478. L. M. Norton und W. D. Livermore: Ueber die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf substituirte Amidoverbindungen.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Vor zwei Jahren[1]) beschrieb der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. W. Allen die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf substituirte Anilide und zeigte, dass sehr verdünnte Salpetersäure zwei oder drei Nitrogruppen in diese Verbindungen einführt unter gleichzeitiger Elimination des Säureradicals. So wurde durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure, welche 5 pCt. Salpetersäure enthielt, auf Methylacetanilid Dinitromethylanilin erhalten.

Wir beabsichtigen im Folgenden der Gesellschaft über einige weitere Versuche, betreffend die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf die substituirten aromatischen Amidoverbindungen, Mittheilung zu machen. Bei unseren Versuchen wurden die Verbindungen mit Säure, welche 5—12 pCt. Salpetersäure enthielt, in Kolben am Rückflusskühler gekocht. Die Zeit, welche erforderlich ist, um auf diese Weise Nitrogruppen in die Toluide einzuführen, ist etwas länger als bei Anwendung von Aniliden und wird bei Besprechung jeder einzelnen in Reaction gezogenen Substanz erwähnt werden.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Methylacetparatoluid.

Das Methylparatoluidin wurde nach der Methode von Reinhardt und Städel[2]) aus dem Hydrobromat dargestellt und durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in das Toluid übergeführt, nachdem das unveränderte Paratoluidin durch Kochen mit Eisessig und Destillation abgetrennt war. Methylparatoluidin wird

[1]) Diese Berichte XVIII, 1997.

[2]) Diese Berichte XVI, 29.

durch fortgesetztes Kochen mit Eisessig nur äusserst schwierig in die Acetylverbindung übergeführt. Das Acetylderivat, welches durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Methylparatoluidin erhalten war, wurde durch Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt und zeigte die Eigenschaften, welche ihm von Thomsen[1]), sowie von Claus und Steinberg[2]) zugeschrieben worden sind. Acetparatoluid ist ganz unlöslich selbst in heissem Ligroïn, während Acetmethylparatoluid sich reichlich in heissem Ligroïn lösst.

Durch 2—3stündiges Kochen mit Salpetersäure, welche 5 pCt. Salpetersäure enthält, oder 1—2stündiges Kochen mit einer 10 pCt. Salpetersäure enthaltenden Säure wird Acetmethylparatoluid in eine Nitroverbindung übergeführt, welche sich ölig abscheidet und beim Erkalten erstarrt. Diese Substanz wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und schmolz dann constant bei 129—130°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für Trinitromethylparatoluidin
C	37.62	37.50 pCt.
H	3.09	3.12 »
N	22.31	21.87 »

Die Verbindung ist daher ein Trinitroderivat des Methylparatoluidins. Behufs Bestimmung der Stellung der Nitrogruppen wurde das Trinitroproduct durch mehrstündiges Kochen mit 4procentiger Kalilauge in ein Parakresolderivat umgewandelt. Es wurde dabei Methylamin abgespalten. Das Kresolderivat wurde durch Salzsäure niedergeschlagen und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es schmolz constant bei 82—83°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für Dinitrokresol
N	14.37	14.14 pCt.

Das auf diese Weise dargestellte Dinitrokresol scheint identisch zu sein mit dem von Martius[3]) und Anderen beschriebenen, welches bei 83.5° schmilzt. Die Stellung der substituirenden Gruppen ist $CH_3 : NO_2 : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$. Die Bildung eines Dinitrokresols bei der Einwirkung von Kalihydrat auf unser Trinitromethylparatoluidin macht es sehr wahrscheinlich, dass letzteres ein Dinitronitramin ist, von der Constitution $CH_3 : NO_2 : N(CH_3)(NO_2) : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$. Demnach wäre es nicht unmöglich, dass die Kalilauge auch eine am Kern befindliche Nitrogruppe eliminire. P. van Romburgh[4]) erhielt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethyl-

[1]) Diese Berichte X, 1583.
[2]) Diese Berichte XVI, 913.
[3]) Diese Berichte II, 207.
[4]) Rec. d. tr. chim. d. Pays-Bas 1884, 392.

paratoluidin eine Verbindung vom Schmp. 138° und von derselben Zusammensetzung wie unser Trinitromethylparatoluidin, welche er Dinitroparakresylmethylnitramin nennt. Diese Verbindung liefert beim Behandeln mit Kalilauge gleichfalls das Dinitroparakresol vom Schmp. 82—83°. Die Verbindung, welche wir erhielten, gleicht in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr der von Romburgh dargestellten Substanz, doch waren wir nicht im Stande, ihren Schmelzpunkt über 130° zu erhöhen[1]). Wir betrachten daher die Identität dieser Verbindungen als nicht vollständig festgestellt.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Methylpropionylparatoluid.

Das Methylpropionylparatoluid wurde dargestellt durch Kochen von Methylparatoluidin mit Propionsäureanhydrid.

Das Reactionsproduct lieferte bei der fractionirten Destillation eine Portion vom Sdp. 266—269°, welche aus Methylpropionylparatoluid bestand.

	Gefunden	Berechnet für Methylpropionylparatoluid
C	73.87	74.57 pCt.
H	9.29	8.47 »
N	8.40	7.91 »

Die Substanz ist eine Flüssigkeit[2]). Sie wurde in derselben Weise wie die entsprechende Acetylverbindung der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure unterworfen. Das Reactionsproduct wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und schmolz dann constant bei 129—130°. Die Analyse zeigte, dass ein Trinitromethylparatoluidin vorlag.

	Gefunden	Berechnet für Trinitromethylparatoluidin
N	21.97	21.87 pCt.

Die Verbindung ist identisch mit derjenigen, welche wir durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Methylacetparatoluid erhielten.

---

[1]) Es zeigte sich, dass die Nitroverbindungen, welche durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf substituirte Amidoverbindungen dargestellt sind, sich weit schwieriger reinigen lassen, als die mit starker Salpetersäure erhaltenen Körper. Dies mag die Ursache der Verschiedenheit in den von Romburgh und von uns beobachteten Schmelzpunkten sein.

[2]) Propionylparatoluid ist eine weisse Krystallmasse vom Schmp. 123°. Stickstoff gefunden 8.50, berechnet 8.58 pCt.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Aethylacetparatoluidin.

Das Aethylparatoluidin wurde nach der Methode von Reinhardt und Städel[1]) dargestellt. Das auf diese Weise erhaltene unreine Aethyltoluidin wurde eine Stunde lang mit Essigsäureanhydrid gekocht und dann fractionirt. Das Aethylacetparatoluid siedet bei etwa 258° und kann nicht zum Erstarren gebracht werden. Die Substanz wurde zwei Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure gekocht, welche 10 pCt. Salpetersäure enthielt. Beim Abkühlen schied sich eine halbfeste Masse aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde und dann schliesslich bei 106° constant schmolz. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für Trinitroäthylparatoluidin
C	40.06	40.00 pCt.
H	3.40	4.70 »
N	21.29	20.74 »

Die Trinitroverbindung krystallisirt in schönen gelben Nadeln. Sie wurde durch Kochen mit zweiprocentiger Kalilauge in ein Parakresolderivat verwandelt. Beim Ansäuern wurde ein Dinitrokresol vom Schmelzpunkt 82° erhalten, welches identisch ist mit dem aus Trinitromethylparatoluidin erhaltenen Körper. Romburgh[2]) stellte aus Diäthylparatoluidin mit starker Salpetersäure ein Dinitroäthylnitramin vom Schmelzpunkt 116° dar, welches bei der Einwirkung von kaustischem Kali das Dinitrokresol von Martius lieferte. Wir haben diese Versuche mit demselben Erfolge wiederholt. Wir sind geneigt unsere Verbindung als identisch mit der von Romburgh anzusehen und ihr die folgende Constitution beizulegen: $CH_3 : NO_2 : N(C_2H_5)(NO_2) : NO_2 = 1:3:4:5$.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Aethylpropionylparatoluid.

Das unreine Aethyltoluidin, dargestellt nach der Methode von Reinhardt und Städel, wurde mit einem Ueberschuss von Propionylchlorid gekocht und fractionirt. Es wurde eine bei 268—271° siedende Flüssigkeit abgetrennt, welche sich bei der Analyse als Aethylpropionylparatoluid erwies. Diese Substanz wurde zwei Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure gekocht, welche 10 pCt. Salpetersäure enthielt, und das Product durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether und schliesslich aus einem Gemisch von Essigsäure und

---

[1]) loc. cit.

[2]) Rec. d. tr. chim. d. Pays-Bas 1884, 392.

Alkohol gereinigt. Sie krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 106° schmelzen. Diese Verbindung ist identisch mit dem Dinitroäthylparakresylnitramin, welches aus der entsprechenden Acetylverbindung erhalten wurde.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Methylacetnaphtalid.

Methylacet-α-naphtalid wurde zuerst von Landshoff[1]) dargestellt. Wir bereiteten diese Verbindung aus dem gewöhnlichen Acetnaphtalid vermittelst der Hepp'schen Reaction.[2]) Das Acetnaphtalid wurde in Xylol gelöst mit einem geringen Ueberschuss von Natrium und Methyljodid behandelt, das Product destillirt und die Masse durch Krystallisation aus Petroleumäther gereinigt. Wir fanden den Schmelzpunkt der Verbindung zu 95°, also etwa 4° höher als er von Landshoff beobachtet wurde. Das Methylacetnaphtalid wurde zwei Stunden lang mit Salpetersäure gekocht, welche 10 pCt. Salpetersäure enthielt. Das Reactionsproduct ist ein dunkles Oel, welches gelegentlich beim Stehen fest wird.

Die Substanz kann durch Auflösen in Methylalkohol und Fällen durch Hinzufügen von Wasser oder durch wiederholte Krystallisation aus einem Gemisch von gleichen Theilen Methyl- und Aethylalkohol gereinigt werden. Auf diese Weise erhält man kleine, gelbe Krystalle vom constanten Schmelzpunkt 157.5°. Die Analyse derselben ergab die folgenden Resultate:

	Gefunden	Ber. für Trinitromethylnaphtylamin
C	45.38	45.25 pCt.
H	3.39	2.74 »
N	19.53	19.24 »

Die Verbindung ist offenbar ein Trinitroderivat des Methyl-α-naphtylamins. Um einige Kenntniss über die Stellung der Nitrogruppen zu gewinnen, haben wir die Substanz durch Kochen mit 4procentiger Kalilauge in ein Naphtolderivat übergeführt. Beim Ansäuern fiel die gesuchte Verbindung aus, welche nach dem Reinigen constant bei 138° schmolz. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für Dinitronaphtol
N	12.22	11.96 pCt.

Diese Verbindung stellt das gewöhnliche Dinitro-α-naphtol dar, welches unter dem Namen Martiusgelb bekannt ist. Dieser Verlauf der Einwirkung der Kalilauge macht es höchst wahrscheinlich,

[1]) Diese Berichte XI, 643.
[2]) Diese Berichte X, 327.

dass eine der Nitrogruppen im Trinitromethylnaphtylamin an den Stickstoff der Amidogruppe gebunden und dass die Verbindung ein Dinitro-α-naphtylnitramin ist.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Methylformanilid.

Methylformanilid[1]) wurde dargestellt durch Behandeln von Natriumformanilid mit Jodmethyl. Es siedet bei etwa 250° und schmilzt nach dem Erstarrenlassen in einer Kältemischung bei + 12.5°. Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
N	10.08	10.37 pCt.

30 Minuten langes Kochen mit $12^1/_2$ procentiger Salpetersäure verwandelte die Verbindung in eine gelbe krystallinische Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Essigsäure und Alkohol bei 174.5° schmolz. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für Dinitromethylanilin
N	21.49	21.32 pCt.

Da ein gut bekanntes Dinitromethylanilin bei 176° schmilzt, so sahen wir die Identität unserer Verbindung mit diesem Körper als festgestellt an.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Methyloxanilid.

Methyloxanilid wurde nach der von Gerhardt[2]) für die Darstellung von Oxanilid empfohlenen Methode gewonnen. Methylanilin wurde mit einer kleinen Menge Alkohol gemischt und dann eine concentrirte Lösung von Oxalsäure in Alkohol zugesetzt. Das ausfallende Methylanilinoxalat wurde abgetrennt, gepresst und so lange auf 160—180° erhitzt, bis kein Gas mehr entwich. Die Substanz wurde fractionirt und eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 249—251° erhalten, welche aus dem gesuchten Methyloxanilid bestand. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für Methyloxanilid
N	10.62	10.45 pCt.

Da Methylformanilid den gleichen Siedepunkt besitzt, so wurde die Substanz auf die Oxalylgruppe geprüft, deren Anwesenheit sich herausstellte. Die Verbindung wurde zwei Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure gekocht, welche 10 pCt. Salpetersäure enthielt.

---

[1]) Diese Arbeit führte Hr. E. J. Foss aus.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 60, 308.

Beim Abkühlen schied sich eine braune krystallinische Masse aus. Diese Substanz wurde durch wiederholte Krystallisation aus Essigäther gereinigt und schmolz dann bei 176—177°. Die Analyse zeigte, dass Dinitromethylanilin vorlag. Bei der Umwandlung in das entsprechende Phenol mittelst Kalilauge, lieferte dasselbe ein Dinitrophenol vom Schmp. 113—114° und der Constitution $OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$. Mertens[1]) hat kürzlich ein Trinitromethylanilin erhalten bei der Einwirkung eines Gemisches von 100 Theilen Salpetersäure mit 50 Theilen Wasser auf Methylanilin. Es zeigte sich, dass Salpetersäure von der Stärke, wie wir sie bei obigen Versuchen anwandten, keine Einwirkung auf Acetparatoluid und Dimethylacetamid hat.

Technologisches Institut, Boston.

---

479. Ira Remsen: Ueber die Sulfinide.

(Eingegangen am 13. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Mittheilung von C. Fahlberg und R. List »Ueber die Aether des Benzoësäuresulfinids und der *o*-Sulfaminbenzoësäure« in No. 9 der Berichte, die mir eben in die Hände gekommen ist, veranlasst mich zu folgenden Bemerkungen: Seit einiger Zeit habe ich mich in Gemeinschaft mit mehreren meiner Schüler mit der Untersuchung der Sulfinide beschäftigt, und habe die Resultate von Zeit zu Zeit in dem »American Chemical Journal« veröffentlicht[2]). Im vorigen Jahre[3]) am Schluss einer Abhandlung über Benzoësäuresulfinid haben Palmer und ich gesagt: »Die Aether des Sulfinids werden gegenwärtig von Hrn. Brackett untersucht und die Resultate werden im nächsten Jahre veröffentlicht.« Seitdem hat Hr. Brackett diese Untersuchung fortgesetzt. Andere Untersuchungen über die Sulfinide werden auch unternommen. Diese Untersuchungen werden selbstverständlich fortgesetzt.

Da es scheint, als ob ein Missverständniss in einigen Kreisen existirt in Betreff der Entdeckung des Benzoësäuresulfinids (sogen. Saccharin), erlaube ich mir folgende Erklärung zu geben: Dieser

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2123.

[2]) Cf. American Chemical Journal I, 426; V, 106; VI, 260; VIII, 223, 227, 229.

[3]) Ibid. 227.

Körper wurde im Verlaufe einer Untersuchung, welche Fahlberg vor einigen Jahren auf meine Veranlassung unternahm, entdeckt. Diese Untersuchung war ein Theil einer grösseren Untersuchung über die »Oxydation aromatischer Substitutionsproducte«, welche ich damals in Arbeit hatte. Das Sulfinid wurde zuerst in einer Abhandlung beschrieben, welche ich an die Redaction dieser Berichte[1]) sandte, und später in einer grösseren Abhandlung, welche in dem von mir redigirten »American Chemical Journal«[2]) erschien. Seit der Zeit habe ich manche Versuche anstellen lassen, um die Ausbeute des Sulfinids zu verbessern, in der Hoffnung, den Körper in grösserer Quantität zur Untersuchung zu bekommen, und obwohl die Darstellungsmethode bis jetzt noch nicht eine befriedigende ist, habe ich die oben erwähnten Untersuchungen ausführen können. Der Ausdruck »Fahlberg's Saccharin« ist durchaus unberechtigt und wird hoffentlich in der Zukunft nicht wieder zum Vorschein kommen. Die einzige mögliche Berechtigung dazu ist vielleicht die Thatsache, dass Fahlberg den Körper hat patentiren lassen, ohne vorher mit mir die Sache zu besprechen. Diese Thatsache braucht keinen Commentar.

Baltimore U. S. A., den 29. Juni 1887.
Johns Hopkins University.

---

480. Robert Otto und Adelbert Rössing: Verhalten der Ester aromatischer Sulfinsäuren gegen Schwefelwasserstoff.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie die Sulfinsäuren und die Ester der Thiosulfonsäuren durch Schwefelwasserstoff leicht und glatt zu Alkylpolysulfureten, beziehungsweise diesen Verbindungen und Thioalkoholen reducirt werden[3]), so wirkt jenes Agens unter geeigneten Bedingungen auch auf die Ester von Sulfinsäuren ein, aber die Reaction bewegt sich in mehreren Richtungen, wie aus den dabei resultirenden Producten entnommen werden muss.

---

[1]) Diese Berichte XII, 469.

[2]) Americ. Chem. Journ. I, 426.

[3]) Vergl. R. Otto: Synthese aromatischer Alkylpolysulfurete; diese Berichte XX, 2089 und R. Otto und A. Rössing: Reduction der Ester von Thiosulfonsäuren mit einwerthigen und zweiwerthigen Alkylen; diese Berichte XX, 2090.

I. Verhalten des Benzolsulfinsäureäthyläthers[1]) gegen Schwefelwasserstoff.

Bei gewöhnlicher Temperatur scheint trockner Schwefelwasserstoff ohne Einwirkung auf den Ester zu sein; als aber das Gas ungefähr 40 Stunden bei einer Temperatur von etwa 45—50° durch den Aether gestrichen war, hatte sich dieser, welcher sich in einem Kölbchen befand, das mit einer kleinen, Alkohol enthaltenden Vorlage verbunden war, unter Auftreten von Aethylsulfhydrat in eine dickflüssige, gelbbraune Masse verwandelt, welche in der Kälte eine geringe Trübung (Schwefelabscheidung?) zeigte.

Das Aethylsulfhydrat, welches in dem Alkohol der Vorlage enthalten war, wurde mittelst Quecksilberoxyd in bei 76° schmelzendes Mercaptid übergeführt.

Das in dem Kölbchen verbliebene zähe Reactionsproduct wurde nun zunächst mit einer kalten Lösung von Natriumcarbonat tüchtig durchgeschüttelt. Diese nahm eine kleine Menge von Benzolsulfonsäure auf, welche beim Verdunsten der alkalischen wässrigen Lösung als Natriumsalz zurückblieb. Nachdem dieses von dem beigemengten Carbonat durch siedenden Weingeist getrennt war, wurde es mittelst Phosphorpentachlorid in flüssiges Benzolsulfonchlorid verwandelt, welches durch Behandlung mit wässrigem Ammoniak Benzolsulfonsäureamid vom Schmelzpunkt 150° gab.

Das in wässrigem Natriumcarbonat Unlösliche des Reactionsproductes löste sich in Aether mit Hinterlassung einer reichlichen Menge von Schwefel auf. Das Aetherlösliche wurde nach dem Verjagen des Lösungsmittels mit ganz verdünnter wässriger Kalilauge aufgekocht; diese entzog ihm, ausser etwas Benzolsulfinsäure, Benzolsulfhydrat. Als die resultirende alkalische Flüssigkeit in der Kälte mit Salzsäure übersättigt wurde, trat sofort der die Gegenwart jenes Mercaptans charakterisirende Geruch auf, und als sie demnächst durch Natriumcarbonat wieder alkalisch gemacht wurde und unter Zusatz von Ammoniak an der Luft stehen blieb, schied sich als Oxydationsproduct des Mercaptans Phenyldisulfid (Schmelzpunkt 60°) ab. Die davon getrennte alkalische Flüssigkeit gab nach dem Einengen und Uebersättigen mit Salzsäure an Aether jene Lakmuspapier anfangs röthende, bald bleichende Sulfinsäure ab, die sich durch nascenten Wasserstoff leicht zu Phenylmercaptan reduciren liess.

Das bei der erwähnten Behandlung mit wässrigem Kali nicht in Lösung Gegangene des Reactionsproductes, welches die Hauptmenge desselben ausmachte, wurde nun der Destillation mit Wasserdämpfen

---

[1]) Aus Benzolsulfinsaurem Natrium und Chlorkohlensäureäther dargestellt (vergl. R. Otto und A. Rössing: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren. Schluss. Diese Berichte XVIII, 2493).

unterworfen. Es ging eine reichliche Menge eines farblosen Oeles über, das sich schon durch den Geruch als Aethylphenylsulfid verrieth. Dementsprechend wurde es bei der Behandlung mit einem Oxydationsgemisch aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure in bei 41—42° schmelzendes Aethylphenylsulfon:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_2 \text{ verwandelt.}$$

Das was sich mit den Wasserdämpfen nicht verflüchtigte, gab an eine Lösung von farblosem Ammoniumsulfid reichliche Mengen von Schwefel ab und wurde dadurch in ein Oel übergeführt, welches in der Kälte grössten Theils zu bei 60° schmelzendem Phenyldisulfid erstarrte. Hiernach konnte jener mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Theil des Reactionsproductes im Wesentlichen nur aus Phenyltetrasulfid oder einem Gemenge von diesem und anderen Polysulfureten bestanden haben.

Diese Versuchsergebnisse berechtigen zu der Annahme, dass bei der Einwirkung von trocknem Schwefelwasserstoff auf den Sulfinsäureester ein Theil desselben gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + H_2S = \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S$$

in Aethylmercaptan und Benzolsulfinsäure übergeführt wird, dass diese dann weiter in Benzolsulfonsäure und Benzoldisulfoxyd zerfällt[1]), und dass letzteres endlich durch den Schwefelwasserstoff zu Phenylpolysulfureten reducirt wird[2]). Der grössere Theil des Esters wird aber bei der Reaction gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO \\ C_2H_5S \end{matrix}\right\} O + 2H_2S = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S + 3H_2O + S_2$$

zu Phenyläthylsulfid reducirt.

Bei einem anderen Versuche wurden einige Gramm des Esters in Alkohol gelöst, in der Kälte mit Schwefelwasserstoff anhaltend behandelt. Es schied sich bald reichlich in der sauer werdenden Flüssigkeit Schwefel aus, und als die Menge dieses nicht mehr zunahm, enthielt die alkoholische Lösung neben Phenyldisulfid ein Oel, das bei der Behandlung mit farblosem Ammoniumsulfid unter Abgabe von Schwefel leicht in Phenyldisulfid verwandelt wurde, also nur aus höheren Schwefelverbindungen des Phenyls bestanden haben konnte.

Hiernach ist es wahrscheinlich, dass sich der ausserordentlich leicht verseifbare Sulfinsäureester in der Flüssigkeit zunächst unter

---

[1]) Benzolsulfinsäure wird beim gelinden Erhitzen für sich, ja schon bei Gegenwart wasserentziehender Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur nach Gleichung:

$$3\,C_6H_6SO_2 = C_{12}H_{10}S_2O_2 + C_6H_6SO_3 + H_2O$$

in Disulfoxyd und Sulfonsäure gespalten.

[2]) Ein Theil der Sulfinsäure könnte natürlich auch direct reducirt werden.

Freiwerden von Sulfinsäure zerlegt, und dass diese dann in bekannter Weise durch den Schwefelwasserstoff weiter verändert wird. Es ist aber auch denkbar, dass daneben ein kleiner Theil des Esters durch den Schwefelwasserstoff die oben erwähnte Spaltung in Sulfinsäure und Mercaptan erleidet. Auf ein etwaiges Auftreten des letzteren haben wir bei dem in Rede stehenden Versuche nicht geachtet.

II. Verhalten des *p*-Toluolsulfinsäueäthyläthers gegen Schwefelwasserstoff.

Als Producte der Einwirkung von trocknem Schwefelwasserstoff auf diesen Ester wurden, neben kleinen Mengen von Paratoluolsulfonsäure (nachgewiesen mittelst ihres Chlorids und Amids), wie auch Toluolsulfhydrat, Toluolsulfinsäure und Aethylsulfhydrat, Schwefel und ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges, dickflüssiges Oel erhalten, welches wahrscheinlich aus Toluolpolysulfureten bestand. Mit Zink und Salzsäure gab dieses reichlich Toluolsulfhydrat; durch Schwefelammonium wurde es nicht zu Toluoldisulfid reducirt[1]). Da unter den Zersetzungsproducten keine Spur von mit Wasserdämpfen leicht flüchtigem Aethyltolylsulfid nachgewiesen werden konnte, so ist anzunehmen, dass der Process sich wesentlich nur in der der ersten der beiden oben angeführten Gleichungen entsprechenden Richtung bewegt hatte[2]).

---

[1]) Das Toluoltetrasulfid ist weit beständiger als die entsprechende Benzolverbindung, wird (vergl. die vorläufige Mittheilung über Synthese aromatischer Alkylpolysulfurete a. a. O.) durch Ammoniumsulfid nicht zu Disulfid reducirt.

[2]) Es möge hier erwähnt werden, dass, während Benzolsulfonchlorid durch Schwefelwasserstoff leicht reducirt wird, das Chlorid der Paratoluolsulfonsäure dadurch unverändert bleibt. Ich bemerke soeben, dass sich in der Mittheilung: Verhalten der Alkyldisulfide und Alkyldisulfoxyde gegen Kaliumsulfid vergl. diese Berichte XIX, 3129 auf S. 3130 ein sinnentstellender Druckfehler befindet. Es wird da behauptet Z. 16 v. o., dass die Alkyldisulfide durch Schwefelkalium keine Veränderung erlitten! Es muss natürlich heissen »die Alkylsulfide« u. s. w.

481. A. Hantzsch und K. Schniter: Zur Constitution der Chlor- und Bromanilsäure.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Mittheilung, betitelt: »Zur Constitution einiger Chinonderivate«[1]) hat der eine von uns zwar unzweifelhaft nachgewiesen, dass Chlor- und Bromanilsäure die Parahalogendioxychinone darstellen, hierbei aber zugleich auf das diesem Ergebniss widersprechende Resultat der Untersuchungen von Levy[2]) aufmerksam gemacht, nach welchem sowohl das Meta- als auch das Paradichlordibromchinon dieselbe Chlorbromanilsäure liefere und somit die Natur der Anilsäuren als Orthodihalogendioxychinone bewiesen werde.

Während über die Aufklärung dieses Widerspruches damals nur Vermuthungen aufgestellt werden konnten, vermögen wir jetzt die definitive Lösung zu geben. Es hat sich hiernach der Zweifel an der Verschiedenheit der beiden betreffenden Dibromdichlorchinone Levy's, welchen Hr. Nietzki in einer brieflichen Mittheilung aussprach, bestätigt: Das vermeintliche *p*-Dichlor-*p*-dibromchinon, welches Levy zufolge seiner Bildung aus *p*-Dichlorchinon als solches allerdings ansprechen konnte, ist nämlich mit dem *m*-Dichlor-*m*-dibromchinon identisch. Es findet somit, freilich auffallend genug, bei der Bromirung des Paradichlorderivates nicht ein einfacher Ersatz des noch vorhandenen Wasserstoffatompaares durch Brom statt, sondern es wird zugleich das eine Bromatom aus der Parastellung in die Metastellung gedrängt, während das Brom an derselben Stelle eintritt und zugleich das letzte Wasserstoffatom substituirt.

Schon nach der citirten Abhandlung Levy's besitzen die betr. Substanzen eine selbst für Isomere, oder vielmehr gerade für Isomere bisher noch nicht beobachtete Aehnlichkeit; so werden die beiden Chinone als morphotrop, die beiden Hydrochinone als isomorph aufgeführt, während doch, wie schon Nietzki mit Recht brieflich äusserte, bisher kein Beispiel des Zusammenauftretens von Isomorphismus und Isomerie bekannt sei. Für den Schmelzpunkt der beiden Hydrochinone wird eine Differenz von nur 3^0, für den ihrer Acetylderivate eine solche von $4-5^0$ angegeben.

Das für die Wiederholung dieser Versuche nöthige Metadichlorchinon wurde, wie üblich, nach Faust[3]), das *p*-Dichlorchinon nach unseren Erfahrungen entschieden vortheilhafter als durch Oxydation von *p*-Dichloranilin, durch zweimal aufeinander folgende Behandlung

---

[1]) Diese Berichte XX, 1303.

[2]) Diese Berichte XX, 2366.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 149, 153.

von Chinon mit Salzsäure und vorsichtige Oxydation mit Kaliumbichromat erhalten. Man braucht die Anlagerungsproducte der Salzsäure jeweilen weder zu reinigen noch zu lösen; es genügt, dieselben in wenig Wasser und Schwefelsäure zu suspendiren und die nöthige Menge Kaliumbichromat unter den üblichen Vorsichtsmassregeln[1]) einzutragen. Ebenso kann auch das rohe Monochlorchinon direct weiter verarbeitet werden. Das Dichlorchinon wird, als sehr schwer löslich, abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt; man erhält eine dem Gewicht des angewandten Chinons gleiche Menge des reinen Productes.

Die Bromirung sowohl des Meta- als auch des Paraderivates war nach einmaligem Zusatz auch eines Ueberschusses von Brom nicht ganz vollständig; es fand sich in der Reactionsmasse ausser den unschmelzbaren Blättchen des Dichlordibromchinons immer noch eine kleine Menge hoch schmelzender Nadeln, wahrscheinlich des Dichlormonobromderivates, welche erst durch wiederholtes Bromiren in Dichlordibromchinon übergeführt werden konnten.

Zwischen diesen beiden Dichlordibromchinonen konnte schon äusserlich, besonders aber auch nach der Herrn Professor Lehmann zu verdankenden krystallographischen Untersuchung nicht der mindeste Unterschied aufgefunden werden. Ebenso sind auch nachfolgende Derivate beider Körper vollständig identisch.

Die beiden Chinone werden nach Levy durch Zinnchlorür, viel vollständiger und schneller jedoch durch Hydroxylamin zu den Hydrochinonen reducirt. Man suspendirt das betreffende Chinon in wenig Wasser, fügt das $1\frac{1}{2}$—2-fache Gewicht salzsaures Hydroxylamin zu und versetzt nach und nach mit verdünnter Natronlauge bis zur vollständigen Lösung. Das direct aus der alkalischen Lösung gefällte Dichlordibromhydrochinon aus *p*-Dichlorchinon schmolz bei 233°, das aus *m*-Dichlorchinon bei 232°. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhöhte sich der Schmelzpunkt beider nur um etwa 1° und blieb alsdann constant bei 234 resp. 233.5°. Levy fand den Schmelzpunkt des aus *p*-Dichlorchinon dargestellten Hydrochinons zu 230°, den der Verbindung aus dem Metakörper 233°.

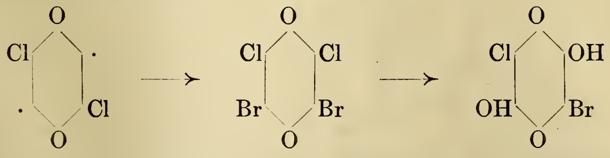
Auch beide nach Levy's Vorschrift dargestellte Acetylderivate verhielten sich ganz gleich; der Körper aus *p*-Dichlorchinon schmolz bei 269—270°, der aus dem *m*-Dichlorchinon bei 268—269° (nach Levy ersterer bei 265°, letzterer bei 269—270°).

Die übrigens nur unbedeutenden Differenzen in den Levy'schen Angaben sind wohl darauf zurückzuführen, dass eine geringe Menge des *p*-Dichlorchinons bei der Bromirung nur in Monobromdichlorchinon umgewandelt wurde und dass aus diesem Grunde die Schmelzpunkte

[1]) Siehe die folgende Abhandlung.

der aus letzterem Dichlorchinon erhaltenen Derivate etwas tiefer lagen; ausserdem musste ja Levy auch den normalen Verlauf der Reaction, also isomere Körper erwarten.

Jedenfalls ist nunmehr die Identität des aus *p*- und des aus *m*-Dichlorchinon entstandenen Dichlordibromchinons festgestellt und wenn diese letztere Substanz durch Alkalien in eine Chlor-Bromanilsäure übergeht, so kann wegen dieser Thatsache durchaus kein Einspruch mehr gegen die anderweitig sicher begründete Natur der Anilsäuren als Paraderivate erhoben werden. Vielmehr ist hiernach die so entstandene Chlorbromanilsäure ebenfalls das Paradihalogenderivat, das ursprüngliche Dibromdichlorchinon aber das Dimetaderivat und hieraus geht endlich hervor, dass die merkwürdige, oben nachgewiesene Wanderung des einen Chloratoms nicht bei der Bromirung des *m*-Dichlorchinons erfolgt, sondern dass sich bei Bromirung des *p*-Dichlorchinons die ursprünglich in *p*-Stellung befindlichen Chloratome in die gegenseitige Metastellung begeben:



p-Dichlorchinon in *m*-Dichlordibromchinon in *p*-Chlorbrom *p*-dioxychinon.

In dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte veröffentlicht Hr. Salzmann eine neue Bildungsweise der Bromanilsäure aus symmetrischem Tribromphenol durch Erhitzen mit Pyroschwefelsäure, wonach »auch die drittmögliche Bromanilsäure, mit *m*-Stellung der Bromatome, mit der gewöhnlichen Bromanilsäure scheinbar identisch ist« (p. 1997). Und trotz der von mir in allen Punkten nachgewiesenen Uebereinstimmung des *p*-Dibromdioxychinons mit der gewöhnlichen Bromanilsäure »könne die chemische Identität der drei Bromanilsäuren nicht als sicher festgestellt gelten, da Uebereinstimmung in physikalischen Eigenschaften bei chemischer Verschiedenheit möglich ist« (p. 1198). Das zur Begründung dieses merkwürdigen Satzes herangezogene Beispiel von der Verschiedenheit der sogenannten α- und β-Thiophensäure ist schon vor geraumer Zeit durch V. Meyer selbst in anderem Sinne, d. i. durch eine Krystallvereinigung von β- und γ-Thiophensäure erklärt worden[1]); ebenso erscheint nach der vorliegenden Notiz die von Hrn. Salzmann als merkwürdig hervorgehobene »täuschende Aehnlichkeit« einiger Chinonderivate vielmehr als wirkliche Identität. Es wird also die etwas auffallende Bildung der Bromanil-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 236, 200.

säure aus symmetrischem Tribromphenol entweder ebenfalls durch eine der oben nachgewiesenen sehr ähnliche Verschiebung der Substituenten im Chinonmolekül zu erklären sein, oder in der Entstehung der von Nietzki und mir als *p*-Derivat erkannten Nitranilsäure aus *m*-Dinitrohydrochinon ihr Analogon finden[1]). Wie hier intermediär Tetranitrochinon gebildet wird, so könnte auch dort das disponibel werdende Brom des Tribromphenols vorübergehend Tetrabromchinon entstehen lassen, um so mehr, als dasselbe auch in den letzten Phasen dieser keineswegs glatten Reaction beobachtet worden ist.

Wie dem auch sein möge, jedenfalls wird man auch fernerhin Substanzen ohne erkennbare Unterschiede nicht nur als »scheinbar« identisch auffassen; es bleiben daher Chlor-, Brom- und Nitranilsäureparaderivate. So werden wohl auch die zahlreichen übrigen, aus Chloranil durch Ersatz von zwei Chloratomen durch andere Gruppen hervorgehenden Derivate[2]) ebenfalls der Parareihe zuzuweisen sein.

A. Hantzsch.

---

482. K. Schniter: Zur Darstellung der Chinone und über Halogenderivate des Toluchinons.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem habe ich nachgewiesen, dass im Thymochinon die beiden verschiedenwerthigen Kernwasserstoffatome durch Chlor und Brom in umgekehrter Reihenfolge substituirt werden, so dass also z. B. das erste Chloratom ein anderes Wasserstoffatom vertritt, wie das erste Bromatom. Ob diese auffallende Thatsache auch für andere, ähnlich constituirte Chinone gelte, versuchte ich durch das Studium der Halogenderivate des Toluchinons nachzuweisen, welch' letzteres ja drei ungleichwerthige Kernwasserstoffatome besitzt.

Das hierzu nöthige Toluchinon stellte ich Anfangs aus *o*-Toluidin nach den Angaben von Nietzki dar, erhielt aber nur eine ungenügende Ausbeute. Indessen lässt sich durch eine geringe Modification des Nietzki'schen Verfahrens zur Darstellung von Chinonen nicht nur das *o*-Toluidin, sondern auch das *p*-Xylylamin sehr glatt zu den entsprechenden Chinonen oxydiren, ebenso auch die Ausbeute an gewöhnlichem Chinon aus Anilin fast

---

[1]) Nietzki, diese Berichte XX, 799.

[2]) Nef, diese Berichte XX, 2027.

auf das überhaupt mögliche Maximum bringen. Diese kleine Abänderung besteht im Wesentlichen darin, dass bei der in den Ann. 215, p. 126 ausführlich beschriebenen Operation das Kaliumbichromat, welches schon hiernach in kleinen Portionen eingetragen wird und nach einer späteren Notiz[1]) zweckmässig durch Natriumbichromat ersetzt wird, überhaupt in zwei Zeitabschnitten zuzugeben ist; man fügt nämlich unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln zuerst $^1/_3$ und dann erst nach 12—24-stündigem Stehen die letzten $^2/_3$ der Gesammtmenge hinzu.

Ich habe vorläufig nur mit Kaliumbichromat oxydirt und empfehle speciell für die Oxydation des *o*-Toluidins zu Toluchinon folgende Vorschrift: 20 g o-Toluidin werden in 600 ccm Wasser und 160 g Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf 10—15° abgekühlt und dann während einer Stunde bei gleicher Temperatur 20 g feinst gepulvertes Chromat in Portionen von je 1 g unter stetem Umrühren eingetragen, wobei sich bereits ein schwacher Chinongeruch bemerkbar macht. Man lässt über Nacht stehen und trägt dann erst weitere 33 g Kaliumbichromat ein. Hierauf wird unter den von Nietzki angegebenen Bedingungen ausgeäthert, der mit Chlorcalcium scharf getrocknete Aether abdestillirt und so das Chinon als eine krystallinische, gelbbraun gefärbte Masse erhalten. Zwischen Filtrirpapier unter der Presse scharf abgepresst, wiegt dieses fast reine und trockene Toluchinon ca. 19 g; man erhält also eine Ausbeute von 95 pCt. der angewandten Base oder 86 pCt. der theoretischen Menge.

Dem entsprechend erhielt ich bei genau so ausgeführter Oxydation des Anilins zu Benzochinon aus 20 g der Base 19 g Chinon, also ebenfalls etwa 86 pCt. der theoretischen Menge; bei der bekanntlich sehr verlustreichen Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf wurden immerhin 11 g, d. h. 55 pCt., absolut reines Chinon gewonnen.

Bei der Verarbeitung grösserer Quantitäten lässt sich während des Eintragens des ersten Drittheils des Chromats das lästige Umrühren durch Einblasen von Luft ersetzen und es wird hierdurch ein ziemlich grosser Theil des Oxydationsmittels überflüssig gemacht; vorläufig habe ich aber diese Erscheinung nicht weiter verfolgt.

Halogensubstitutionsproducte des Toluchinons

sind schon mehrfach dargestellt worden; so gewann Southworth[2]) zwei Dichlortoluhydrochinone und die entsprechenden Chinone, sowie Trichlortoluchinon aus Ortho- und Metakresol durch Oxydation mit

[1]) Diese Berichte XIX, 1467.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 168, 270.

chlorsaurem Kali und Salzsäure; Canzoneri und Spica[1]) erhielten Tribromtoluchinon, Tribromhydrotoluchinon und Dibromtoluchinon durch directe Bromirung in Gegenwart von Wasser, und in neuester Zeit haben Claus und Schweitzer[2]) unter Wiederaufnahme der Untersuchungen von Southworth unter Anderem auch ein Monochlorsubstitutionsproduct dargestellt.

Bei meinen systematischen Versuchen, Chlor und Brom abwechselnd in das Molekül des Toluchinons einzufüren, stiess ich auf dieselben Schwierigkeiten, gegen welche bereits Carstanjen, Andresen u. A. vergeblich angekämpft haben. Es sind nämlich schon die durch Anlagerung von Halogenwasserstoff erhaltenen Mono- und disubstituirten Hydrochinone bisweilen schon in geringem Grade, die durch Oxydation mit Eisenchlorid aus diesen hervorgehenden Chinone aber ganz bedeutend halogenreicher, als für die reine Verbindung berechnet wird; sie sind demnach durch höhere Substitutionsproducte verunreinigt, eine Thatsache, welche Carstanjen z. B. für das Benzochinon dadurch erklärt, dass ausser der normalen Anlagerung noch folgender Process stattfindet:

$$3\,C_6H_4O_2 + 3\,HCl = C_6H_4Cl_2O_2 + C_6H_5ClO_2 + C_6H_6O_2\,,$$

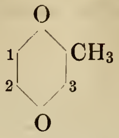
wonach also ein höher chlorirtes Product und gleichzeitig Hydrochinon entsteht. Es werden aber nicht nur bei der Anlagerung des Halogenwasserstoffes, sondern auch bei der Oxydation der Hydrochinone höhere Substitutionsproducte gebildet. So giebt z. B. reines Dichlortoluhydrochinon stets ein mit Trichlortoluchinon verunreinigtes Dihalogenproduct; reines Monobrom- oder Monochlortoluhydrochinon, gleichgültig ob mit Eisenchlorid oder mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt, liefert stets ein Chinon, welches 1—2 pCt. mehr Halogen enthält, als es in reinem Zustande enthalten sollte. Die Verunreinigung ist nicht durch einen Ueberschuss des Oxydationsmittels veranlasst, sondern erklärt sich wohl dadurch, dass partiell Salzsäure resp. Chlor frei gemacht wird, welche des Weiteren sowohl auf das nicht substituirte, als auch auf das substituirte Chinon einwirken.

Nach zwei- und dreimaliger abwechselnder Anlagerung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure und darauf folgender Oxydation entsteht schliesslich aus Toluchinon ein solches Gewirr von höher substituirten und wohl auch isomeren, dabei aber sehr ähnlichen Halogenderivaten, dass die wiederholten Versuche, durch fractionirte Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln etc. reine Verbindungen abzuscheiden, ganz erfolglos waren; bisweilen resultirten zwar einheitlich aussehende, auch constant schmelzende Körper, indess auch diese waren der Analyse zufolge nur Gemische. Aus diesen Gründen konnte ich leider auch nicht entscheiden, ob die beim Thymochinon aufgefundene Eigen-

[1]) Gazz. chim. XII, 530.

[2]) Diese Berichte XIX, 927.

thümlichkeit der Substitution auch hier eintrete. Da das Toluchinon drei ungleichwerthige Wasserstoffatome besitzt:



so bedingt deren Vertretung durch Halogene viel grössere Mannigfaltigkeit der Substitutionsproducte. Constatirt wurde soviel, dass die zuerst chlorirten und dann bromirten Derivate nicht, wie beim Thymochinon, mit dem zuerst bromirten und dann chlorirten identisch, vielmehr isomer sind. Doch kann man hieraus, da im Toluchinon eben drei verschiedenwerthige Plätze besetzt werden können, natürlich keineswegs schliessen, dass das erste Chloratom und das erste Bromatom an denselben Stellen des Moleküls eingetreten sein müssten. Es könnte im Gegentheile von den beiden Chlorbromhydrochinonen das erstere z. B. die 1-Chlor- 2-Brom-, das zweite z. B. die 1-Brom- 3-Chlor-Verbindung sein und würde hiernach die Verschiedenheit gerade daher kommen, dass Chlor und Brom nicht nur zuerst verschiedene Wasserstoffatome vertreten, wie dies beim Thymochinon der Fall ist, sondern auch beim nochmaligen Eintritt wieder verschiedene Atome ersetzen. Der Ort des Eintritts der Halogene hätte vielleicht bestimmt werden können, wenn es wie beim Thymochinon gelungen wäre, die Bromderivate durch Chlor in Chloroformlösung in die entsprechenden Chlorverbindungen überzuführen. Dies ist aber nicht möglich; das Brom wird zwar vollständig verdrängt, aber statt der entsprechenden reinen Chlorderivate viel höher chlorirte Chinone entstehen. Wegen all dieser Schwierigkeiten musste auf die Entscheidung der angeregten Frage beim Toluchinon verzichtet werden und es folgt anschliessend nur die kurze Beschreibung der von mir dargestellten Derivate.

Monochlortoluhydrochinon, $C_6H_2CH_3Cl(OH)_2$, entsteht bei 12—24 stündigen Stehen des fein pulverisirten Toluchinons mit möglichst concentrirter Salzsäure unter den bekannten Erscheinungen. Schon die Reinigung des ersten Productes ist schwierig; man löst zunächst in Ligroïn durch längeres Kochen am Rückflusskühler und krystallisirt die beim Abkühlen der filtrirten Lösung ausfallenden, kleinen, fast weissen Krystalltafeln mit rhombischem Querschnitt noch einige Male aus Wasser, unter Zusatz von schwefliger Säure, um. Man erhält so Blättchen oder Nadeln, welche gegen 175° unter Zersetzung schmelzen.

	Berechnet für $C_7H_7ClO_2$	Gefunden
Cl	22.4	22.2 pCt.

Die Verbindung löst sich schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und in heissem Wasser, oxydirt sich dabei aber

ziemlich schnell, ebenso beim Stehen an der Luft. — Weder dieses Hydrochinon noch auch das aus ihm dargestellte Chinon ist identisch mit den von Claus und Schweitzer[1]) dargestellten Producten.

Monobromtoluhydrochinon, $C_6H_2CH_3Br(OH)_2$, wird wie das Chlorderivat erhalten und ebenso gereinigt. Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, die gegen 160° schmelzen.

Berechnet für $C_7H_7BrO_2$		Gefunden
Br	39.4	39.0 pCt.

Bei den Versuchen zur Darstellung von

Monochlortoluchinon, $C_6H_2CH_3ClO_2$,

begegnete ich zuerst den oben berührten Schwierigkeiten. Wird das Hydrochinon mit Eisenchloridlösung destillirt oder mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt, wobei ersteres Verfahren ziemlich erhebliche Verluste nach sich zieht, dafür aber ein reineres Product giebt, so entstehen doch nach beiden Methoden neben dem Monokörper höher substituirte Chinone, die auf keine Art und Weise zu entfernen sind, obgleich die erhaltenen, prächtigen, bis 5 cm langen Nadeln constant bei 105° schmelzen. So ergab die Analyse fast 2 pCt. zuviel Chlor.

Ber. für $C_7H_5ClO_2$		Gefunden
Cl	20.72	22.5 pCt.

Das Monochlortoluchinon bildet gelbe Nadeln (aus Alkohol), ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, unter partieller Zesetzung sublimirbar, und mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig.

Monobromtoluchinon, $C_6H_2CH_3BrO_2$.

Genau auf die gleiche Weise erhalten wie das Chlorderivat, krystallisirt es aus Alkohol in gelben, breiten Spiessen, die merkwürdigerweise denselben constanten Schmelzpunkt 105° zeigen, wie das Monochlorderivat, und etwa auch ebenso viel Brom zu viel enthalten:

Ber. für $C_7H_5BrO_2$	Gefunden
39.8	42.0 pCt.

Chlorbromtoluhydrochinon[2]) $C_6HCH_3ClBr(OH)_2(+ H_2O)$ wird erhalten durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an Monochlortoluchinon, wobei sich die Masse im Unterschiede von der sehr heftigen primären Einwirkung nicht merklich erwärmt. Das entstandene Chlorbromhydrochinon wird aus Alkohol nur schlecht, aus Wasser (unter Zusatz von etwas schwefliger Säure) und Ligroïn schön krystallisirt erhalten. Im ersteren Falle bindet es ein Molekül Krystallwasser, das indess beim Liegen an der Luft entweicht.

[1]) Diese Berichte XIX, p. 927.

[2]) Zum Unterschiede von dem sogleich zu besprechenden »Bromchlorderivat« wird in allen Fällen der Name des zuerst eingeführten Halogens vorausgestellt.

Die Analyse des frisch umkrystallisirten Körpers ergab:

Ber. für $C_7H_6ClBrO_2 + H_2O$		Gefunden
H_2O	7.1	7.1 pCt.
Cl + Br	45.2	45.7 »

Das Chlorbromhydrotoluchinon ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich, langsam aber in ziemlichen Quantitäten, in Wasser und Ligroïn, weniger in Benzol und Chloroform. Es schmilzt wasserfrei bei 123°.

Bromchlorhydrotoluchinon[1]) $C_6HCH_3BrCl(OH)_2 + H_2O$ wird entsprechend seinem Isomeren bei der Einwirkung der Salzsäure auf das Monobromchinon erhalten, welches sich hierbei ausnahmsweise nicht zuerst schwarz färbt, sondern nach kurzer Zeit schneeweiss geworden ist. Aus Ligroïn wird das Product in nicht ganz reinen Blättchen oder Nadeln, rein aus heissem Wasser in langen sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 120—121° gewonnen. Es enthält alsdann zufolge der Halogenbestimmung ein Molekül Krystallwasser gleich seinem Isomeren, giebt dasselbe aber im Gegensatz zu diesem weder an der Luft noch im Vacuum über Schwefelsäure ab. Da der Körper schon bei 105° zu sublimiren beginnt, musste das Wasser indirect bestimmt werden.

Ber. für $C_7H_6BrClO_2 + H_2O$		Gefunden
Cl + Br	45.2	46.0 pCt.

Die beiden Chlorbromhydrochinone liefern durch Oxydationsmittel die zwei isomeren Chlorbromtoluchinone, welche aber auch bei Anwendung der vollständig reinen Hydrochinone, ebensowenig wie die Monohalogenverbindungen, frei von höheren Substitutionsproducten erhalten werden. Das erste

Chlorbromtoluchinon $C_6HCH_3ClBrO_2$

krystallisirt aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmelzpunkt 109 bis 111°, ist weniger leicht flüchtig als die minder substituirten Chinone, von minder stechendem Geruch und in Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht, in Wasser kaum löslich.

Ber. für $C_7H_4ClBrO_2$		Gefunden
Cl + Br	49.0	49.5 pCt.

Das zweite

Bromchlortoluchinon $C_6HCH_3BrClO_2$

krystallisirt aus Alkohol in glänzenden gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 150°.

Ber. für $C_7H_4BrClO_2$		Gefunden
Cl + Br	49.0	49.4 pCt.

[1]) Zum Unterschiede von dem sogleich zu besprechenden »Bromchlorderivat« wird in allen Fällen der Name des zuerst eingeführten Halogens vorausgestellt.

Ein drittes Molekül Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure reagirt auf die beiden Dihalogenchinone ebenfalls noch, wenn schon nicht mehr unter Erwärmung. Ich habe indess von der Isolirung der so entstandenen Producte absehen müssen, weil bei der Reinigung der bisher besprochenen Derivate zu viel Material verloren geht.

Beiläufig wurde auch constatirt, dass mein Monochlortoluchinon durch Anlagerung von Salzsäure, welche sich merkwürdigerweise unter starker Erwärmung vollzieht, ein Dichlorhydrotoluchinon liefert, welches zufolge seines Schmelzpunktes von 120—121° und seiner Nichtflüchtigkeit mit Wasserdampf mit dem von Southworth, in neuester Zeit wieder von Claus und Schweitzer[1]) dargestellten identisch ist. Dieses Hydrochinon war vollständig rein,

	Ber. für $C_7H_4Cl_2(OH)_2$	Gefunden
Cl	36.8	36.5 pCt.

das aus diesem erhaltene Dichlortoluchinon dagegen wiederum mit Trichlortoluchinon verunreinigt.

	Ber. für $C_6HCH_3Cl_2O_2$	Gefunden
Cl	37.2	40.4 pCt.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

---

483. J. W. Brühl: Ueber den Einfluss der einfachen und der sogenannten mehrfachen Bindung der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper. Ein Beitrag zur Erforschung der Constitution der Benzol- und der Naphtalinverbindungen.

Nach einer Abhandlung in »Zeitschrift für physikalische Chemie« I, 307 für die »Berichte« bearbeitet vom Verfasser.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bekanntlich von J. H. Gladstone im Jahre 1870 darauf aufmerksam gemacht worden, dass die beobachteten Werthe der Molecularrefraction aromatischer Kohlenwasserstoffe stets um einen annähernd constanten Betrag grösser sind als diejenigen, welche sich aus den chemischen Formeln der betreffenden Körper mit Hülfe der Landolt'schen Atomrefractionen ergeben. Diese unaufgeklärte Thatsache erhielt eine einfache Deutung durch die im Jahre 1879 von mir gemachte Entdeckung, dass alle ungesättigten Körper, in denen Doppelbindungen der Atome angenommen werden, einen derartigen Brechungsüberschuss aufweisen, und dass die Höhe desselben in der Hauptsache von der Zahl der vorhandenen Doppelbindungen abhängt. Man fand

[1]) Diese Berichte XIX, 937.

bei den Substanzen, welche *eine* doppelte Bindung der Kohlenstoffatome enthalten, Refractionsincremente, die sich einem Durchschnittswerthe merklich näherten und von der sonstigen chemischen Beschaffenheit der Körper nicht wesentlich beeinflusst zu werden schienen. Die Untersuchung einiger *zwei* Doppelbindungen enthaltenden Körper ergab annähernd zwei Mal so grosse Brechungsüberschüsse, während ungefähr die dreifachen beim Benzol und allen mässig dispergirenden Substitutionsproducten mit gesättigten Seitenketten beobachtet wurden.

Die hier geschilderten optischen Beziehungen der Benzolkörper finden wohl die einfachste und wie mir scheint sich von selbst ergebende Erklärung, wenn man annimmt, dass in diesen Substanzen drei Aethylenbindungen vorhanden sind, welche eben die Molecularbrechung um das entsprechende Refractionsäquivalent erhöhen.

Allein es lässt sich nicht in Abrede stellen, dass diese seiner Zeit von mir gegebene Deutung des optischen Verhaltens der Benzolverbindungen nicht die einzig mögliche ist, obwohl sie entschieden als die ungezwungenste erscheint und deshalb auch ursprünglich allein zur Discussion gebracht wurde.

Nimmt man nämlich an, dass der Benzolkern nicht durch drei doppelte und drei einfache, sondern durch neun einfache Bindungen zusammengehalten sei, so wäre es nicht ausgeschlossen, dass auch dann ein Refractionsüberschuss entsteht, und zwar ein demjenigen gleich kommender, welcher einem Körper C_6H_6 von der Kekulé'schen Constitutionsformel entsprechen würde. Dies könnte dann der Fall sein, wenn zwei einfache einer doppelten Atombindung optisch äquivalent wären. Denn die beiden in Frage kommenden Constitutionsschemata unterscheiden sich ja eben darin, dass in dem einen statt dreier doppelten sechs einfache Bindungen vorkommen.

Das zu lösende Problem besteht also darin, zu constatiren, ob die einfache Kohlenstoffverkettung überhaupt einen besonderen Einfluss auf die Molecularrefraction ausübt, und ob zwei solcher einfachen Bindungen in optischer Beziehung einer doppelten gleichwerthig sind. Diese Frage ist einer experimentellen Behandlung zugänglich und wir werden nun versuchen sie an der Hand der Erfahrung zu entscheiden.

§ 1.

Die Atomrefraction des einfach verketteten Kohlenstoffatoms wurde zu 2.48 gefunden.[1]) Wie kam man zu diesem Werthe? Es

[1]) Die vorstehende Zahl bezieht sich auf die rothe Linie α des Wasserstoffspectrums, mit Fraunhofer's C zusammenfallend, und auf die neue, theoretische Refractionsconstante $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$. Ebenso sind alle folgenden Angaben der Atom- und Molecularbrechung zu verstehen. Betreffs Berechnung dieser Grössen, sowie der entsprechenden Literatur ist die ausführliche Abhandlung zu vergleichen.

wurde zunächst das Refractionsäquivalent der Gruppe CH_2 aus den homologen Reihen paraffinischer Abkömmlinge, z. B. aus den Alkoholen, Säuren, Aldehyden u. s. w. abgeleitet. Dann wurde der optische Werth von H_2 ermittelt, indem man von der Molecularbrechung der Verbindungen $C_n H_{2n+2} = n CH_2 + H_2$ oder derjenigen ihrer Derivate den Werth $n CH_2$ abzog. Endlich ergab sich die Atomrefraction des Kohlenstoffes selbst durch Subtraction des optischen Aequivalents von H_2 von demjenigen der Gruppe CH_2.

Die so erhaltene Constante $r C' = 2.48$ bezieht sich also auf ein in paraffinischen Verbindungen enthaltenes, d. h. mit anderen Kohlenstoffatomen einfach verkettetes Kohlenstoffatom. Wenn dieser *einfachen* Bindungsform überhaupt ein eigenes Refractionsäquivalent zukommt, so ist dasselbe offenbar in den Werth $r C' = 2.48$ schon mit eingeschlossen. Das Vorhandensein eines der einfachen Kohlenstoffverkettung zukommenden Einflusses auf die Atomrefraction dieses Elementes wird sich nun zeigen müssen, wenn man die Molecularrefraction solcher organischen Verbindungen, welche nur *ein* Atom Kohlenstoff enthalten, oder mehrere, aber nicht unmittelbar mit einander verkettete, untersucht. Die Vergleichung der beobachteten Molecularbrechung mit der aus der chemischen Formel sich ergebenden Summe R der Atomrefractionen, in welche Summe für den Kohlenstoff der Werth $r C' = 2.48$ eingeführt wurde[1]), muss diesen Einfluss zu Tage treten lassen. Eine diesbezüglich Zusammenstellung findet man in der folgenden Tabelle 1.

Tabelle 1.

		$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	R
Methylalkohol . . .	CH_4O'	8.16	8.22
Methyljodid . . .	CH_3J	19.25	19.59
Ameisensäure . . .	$CH_2O'O''$	8.52	8.48
Chloroform	$CHCl_3$	21.31	21.58
Kohlenstoffperchlorid	CCl_4	26.40	26.56
Methylal	$CH_2(O'CH_3)_2$	19.10	18.92

Die nahezu absolute Uebereinstimmung zwischen der beobachteten Molecularrefraction und dem berechneten Werthe R bei allen vorstehenden Körpern lässt keinen Zweifel darüber, dass den in ihnen enthaltenen Kohlenstoffatomen derselbe Werth 2.48 entspricht, der

[1]) Die übrigen Werthe von r sind: für $H = 1.04$, $O' = 1.58$, $O'' = 2.34$, $Cl = 6.02$, $Br = 8.95$, $J = 13.99$, $N' = 3.02$, Refractionswerth r der Aethylenbindung $| = \; = 1.78$, Refractionswerth der Acetylenbindung $| \equiv \; = 2.18$.

auch dem mit anderweitigen Kohlenstoffatomen verbundenen Kohlenstoff zukommt. Die *einfache* Verkettung der Kohlenstoffatome unter einander übt also auf die Atomrefraction dieses Elementes und auf die Molecularbrechung seiner Verbindungen keinen gesonderten Einfluss aus. Die Atomrefraction des *gesättigten* Kohlenstoffatoms, $rC' = 2.48$, bleibt dieselbe, ob nun seine vier Affinitäten ganz oder theilweise durch einzelne Kohlenstoffatome oder durch sonstige einwerthige Substituenten befriedigt werden.

Es scheint mir bereits hieraus mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, dass, falls das Benzol ein Gebilde mit neun einfachen Kohlenstoffbindungen wäre, es normale Molecularbrechung — ohne Refractionsüberschuss — besitzen müsste. Denn sämmtliche Kohlenstoffatome eines solchen Körpers befinden sich im Zustande völliger Sättigung, in welchem Falle denselben der constante Werth $rC' = 2.48$ zukommt.

§ 2.

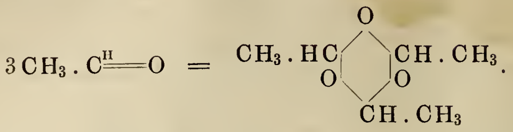
Den Einfluss der Bindungsweise der Atome auf die Molecularrefraction kann man aber noch von ganz anderer Seite untersuchen, und zwar indem man die optischen Erscheinungen, welche den Vorgang der Polymerisation begleiten, beobachtet. Da derselbe am genauesten bei der Umwandlung von Acet- in Paraldehyd studirt ist, so wollen wir zunächst diesen Fall betrachten.

Der Sauerstoff verhält sich, wie ich früher nachgewiesen habe, dem Kohlenstoff principiell analog. In Körpern, in welchen er doppelt gebunden vorkommt, wie in den Aldehyden, Ketonen u. s. w. besitzt er eine beträchtlich höhere Atomrefraction als in den Alkoholen, Aethern u. s. w. Bestimmt man den optischen Werth des Sauerstoffs aus den nach der Formel $C_nH_{2n}O''$ zusammengesetzten Substanzen der ersteren Art, indem man von ihrer Molecularbrechung das Refractionsäquivalent $C_nH_{2n} = nCH_2$ abzieht, so erhält man als Atomrefraction des zweifach an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs $rO'' = 2.34$. Wird dagegen von der Molecularbrechung der Säuren oder Ester $C_nH_{2n}O''O'$ diejenige der Aldehyde oder Ketone $C_nH_{2n}O''$ abgezogen, so ergiebt sich der Werth des Hydroxyl- und des Alkyloxylsauerstoffs, $C-O-H$ und $C-O-C$. Dieses einfach verkettete Sauerstoffatom besitzt in beiden Gruppen fast vollständig identischen Refractionswerth, welcher im Mittel zu $rO' = 1.58$ gefunden wird und auch bei den Alkoholen und Aethern nahezu gleich ist.

Der Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff kommt demnach ein Brechungsincrement zu, welches den Betrag von $2.34 - 1.58 = 0.76$ erreicht.

Der Vorgang der Polymerisation von Acet- zu Paraldehyd beruht nun nach der heut wohl allgemeinen Annahme in der Umwandlung

von drei doppelten in sechs einfache Bindungen. Man kann diesen Process darstellen durch die Formeln:



Ein Analogon würde der bisher noch nicht ausgeführte Uebergang von Aethylen in Hexahydrobenzol bilden.

Wenn nun drei doppelte sechs einfachen Bindungen optisch äquivalent wären, so müsste die Molecularrefraction des Paraldehyds drei Mal so gross sein als diejenige des Acetaldehyds. Die Beobachtung ergiebt nun folgendes:

Tabelle 2.

		$\left(\frac{n^2-1}{n^2+1}\right)\frac{P}{d}$
Acetaldehyd	C_2H_4O	11.50
Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	32.40

Die Molecularrefraction des Paraldehyds ist, wie man sieht, nicht drei Mal so gross wie die des Acetaldehyds, 3 . 11,50 = 34.50, sondern um 34.50 — 32.40 = 2.10 kleiner.

Wie nun vorher erwähnt wurde, beträgt das Brechungsäquivalent der Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff 0.76. Falls die Verminderung des Brechungsvermögens bei dem vorliegenden Polymerisationsvorgange auf dem Verschwinden dreier Doppelbindungen beruhen würde, sollte also die Verminderung 3 . 0,76 = 2.28 ausmachen. In der That erreicht sie den Werth 2.10 und die Uebereinstimmung zwischen dem erwarteten und dem beobachteten Betrag ist also eine so vorzügliche, dass über den Einfluss der Doppelbindung auf die Erhöhung der Molecularrefraction kein Zweifel bestehen kann; und ebensowenig darüber, dass die sechs einfachen Sauerstoff-Kohlenstoffbindungen im Paraldehyd drei doppelten Bindungen dieser Elemente weder optisch gleichwerthig sind, noch überhaupt irgend welche Refractionszunahme bewirken.

§ 3.

Die Erscheinung der Polymerisation lässt sich auch an den Kohlenwasserstoffen verfolgen, und um so interessanter ist eine diesbezügliche Untersuchung, als hier häufig neben Polymerie auch eigentliche Isomerie stattfindet und in ihren optischen Wirkungen beobachtet werden kann.

Mit dem Aethylen, $C_2H_4|^=$, ist das Amylen $C_5H_{10}|^=$, polymer. Beide Körper enthalten, wie die nebenstehenden Formeln ausdrücken, eine sogenannte doppelte oder Aethylenbindung. Polymer mit diesen Kohlenwasserstoffen ist auch das Diamylen. Dasselbe gehört (und mit ihm, wie es nach Butlerow's Untersuchungen über Isodibutylen wohl angenommen werden darf, auch die übrigen bisher bekannten olefinischen Polymerisationsproducte) selbst noch zur Klasse der Olefine. Es vereinigt sich mit den Halogenen auf's begierigste zu Verbindungen von der Zusammensetzung $C_5H_{10}X_2$. Im Diamylen ist demnach noch eine Aethylenbindung vorhanden, seine Formel ist $C_{10}H_{20}|^=$. Mit Diamylen sind nun zwei Körper isomer, nämlich das nach Baeyer aus Terpentinöl mit Jodphosphonium gewonnene Tetrahydroterpen, und das Cymhydren, welches nach Armstrong unter anderem durch Einwirkung von Jod auf Campher erhalten werden kann. Diese beiden Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{20}$, von denen bisher noch nicht fest steht, ob sie identisch oder isomer sind, verhalten sich als gesättigte Körper. Gegen Halogene, concentrirte Schwefelsäure u. s. w. sind sie ganz indifferent und müssen demnach als frei von Aethylenbindungen, somit als ringförmige Gebilde angesehen werden. Von den hier erwähnten Substanzen, nämlich

Aethylen	$C_2H_4\ |^=$
Amylen	$C_5H_{10}\ |^=$
Diamylen	$C_{10}H_{20}\ |^=$
Tetrahydroterpen . . .	$C_{10}H_{20}$
Cymhydren	$C_{10}H_{20}$

sind also die beiden letzteren, wenn nicht identisch, »*stellungsisomer*« während Diamylen mit ihnen »*sättigungsisomer*« ist.

In dem Verhältniss Stellungsisomerer stehen vermuthlich zu einander auch das Penten, aus Terpentinöl durch hohe Temperatur, und das durch Destillation des Kautschuks erhältliche Isopren. Die empirische Zusammensetzung dieser Körper ist C_5H_8 und da sie sich mit zwei Molekeln Halogen oder Halogenwasserstoff vereinigen, also zwei Aethylenbindungen enthalten, so ist die Formel, welche ihren Sättigungszustand anzeigt, ihre gemeinsame »*Saturationsformel*« $C_5H_8|^=_2$. Polymer mit diesen Verbindungen ist das durch Erhitzen des Isoprens gewonnene Diisopren und das in den ätherischen Oelen der Citrusarten vorkommende Citren oder Limonen. Diesen beiden Kohlenwasserstoffen kommt die gemeinsame Saturationsformel $C_{10}H_{16}|^=_2$ zu. Sie verbinden sich mit gleicher Leichtigkeit mit zwei Molekeln Halogen oder Halogenwasserstoff, sind aber nicht identisch, sondern stellungsisomer. Sättigungsisomer mit ihnen sind dagegen die in den Oelen der Pinusarten und anderer Pflanzenfamilien vorkommenden Terpene, welche

nur eine Molekel Halogen u. s. w. addiren und denen sonach die Saturationsformel $C_{10}H_{16}|^{=}$ beizulegen ist. Man fasst die letzteren Kohlenwasserstoffe, unter denen gleichfalls Isomerie stattfindet, in dem Sammelnamen »Pinene« zusammen.

Die angeführten Hemiterpene und Terpene stehen also zu einander in dem durch folgende Formeln bezeichneten Verhältnisse:

Penten, Isopren	$C_5H_8|^{=}_{2}$
Diisopren, Limonen	$C_{10}H_{16}|^{=}_{2}$
Pinene .	$C_{10}H_{16}|^{=}$

Entsprechende Fälle von *Saturations*- und *Positions*isomerie lassen sich auch für eine Anzahl sauerstoffhaltender Körper spectrometrisch verfolgen.

Das Allyldipropylcarbinol und der Isopropylallyldimethylcarbinolmethyläther

$$(CH_3)_2CH-CH=CH-CH_2-C(CH_3)_2\,.\,OCH_3$$

sind stellungsisomer. Sie besitzen die gemeinsame Formel $C_{10}H_{20}O'|^{=}$. Sättigungsisomer mit denselben ist der Menthacampher, ein gegen Halogene u. s. w. indifferenter Alkohol, welcher somit keine Aethylengruppe enthält und dem also die Formel $C_{10}H_{20}O'$ zukommt. Sättigungsisomer sind ferner drei Körper von der empirischen Formel $C_{10}H_{18}O$: das Diallylpropylcarbinol, das Terpineol, aus dem Terpinhydrat $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$, und das Cineol, aus dem Oel von Artemisia Cynae und demjenigen mehrerer Melaleucaarten. Das Terpineol ist nach Wallach's Untersuchungen ein ungesättigter Alkohol mit *einer* Aethylenbindung. Das Cineol bildet dagegen nach demselben Forscher eine gesättigte Verbindung, in welcher der Sauerstoff zwei Kohlenstoffatome verkettet, wie etwa im Aethylenoxyd.

Die hier erwähnten Relationen der genannten sauerstoffhaltigen Körper lassen sich also auch bezeichnen mit den Formeln:

Allyldipropylcarbinol . . . ., Isopropylallyldimethylcarbinolmethyläther . .	$C_{10}H_{20}O'|^{=}$
Menthol	$C_{10}H_{20}O'$
Diallylpropylcarbinol	$C_{10}H_{18}O'|^{=}_{2}$
Terpineol	$C_{10}H_{18}O'|^{=}$
Cineol	$C_{10}H_{18}O'$

Im folgenden ist nun zunächst für die vorstehend angeführten Isomeren die beobachtete Molecularrefraction nebst der theoretischen zusammengestellt.

Tabelle 3.

	Saturations-Formel	Beobachtete Molecularrefraction $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	Theoretische Molecularrefraction M	=	Empirisch. Refr.-Aequiv. R	+	Increment der Aethylenbindung z . r=
Penten	C_5H_8 |=$_2$	24.60	24.28	=	20.72	+	2 . 1.78
Isopren	C_5H_8 |=$_2$	24.62	24.48	=	20.72	+	2 . 1.78
Cymhydren	$C_{10}H_{20}$	45.80	45.60	=	45.60		—
Tetrahydroterpen	$C_{10}H_{20}$	46.02	45.60	=	45.60		—
Diamylen	$C_{10}H_{20}$ |=	47.12	47.38	=	45.60	+	1.78
Linkspinen (Französisch. Terpentinöl)	$C_{10}H_{16}$ |=	43.77	43.22	=	41.44	+	1.78
Limonen	$C_{10}H_{16}$ |=$_2$	45.06	45.00	=	41.44	+	2 . 1.78
Rechtspinen (Amerikan. Terpentinöl)	$C_{10}H_{16}$ |=	43.66	43.22	=	41.44	+	1.78
Diisopren	$C_{10}H_{16}$ |=$_2$	45.04	45.00	=	41.44	+	2 . 1.78
Menthol	$C_{10}H_{20}O'$	47.52	47.18	=	47.18		—
Allyldipropylcarbinol	$C_{10}H_{20}O'$ |=	48.85	48.96	=	47.18	+	1.78
Isopropylallyl-Dimethylcarbinol-Methyläther	$C_{10}H_{20}O'$ |=	49.15	48.96	=	47.18	+	1.78
Cineol	$C_{10}H_{18}O'$	45.56	45.10	=	45.10		—
Terpineol	$C_{10}H_{18}O'$ |=	46.95	46.88	=	45.10	+	1.78
Diallylpropylcarbinol	$C_{10}H_{18}O'$ |=$_2$	48.27	48.66	=	45.10	+	2 . 1.78

Vergleicht man nun zuvörderst Körper von gleicher empirischer Zusammensetzung und gleicher Sättigungscapacität, also stellungsisomere Verbindungen, wie Penten und Isopren, $C_5H_8\,|{=}_2$, oder Diisopren und Limonen, $C_{10}H_{16}\,|{=}_2$, oder Rechtspinen und Linkspinen, $C_{10}H_{16}\,|{=}$ u. s. f., so ergiebt sich bei solchen Isomeren eine grosse Uebereinstimmung der beobachteten Molecularrefraction. *Bei gleich saturirten, das ist positionsisomeren Substanzen übt also die verschiedene Gruppirung der Atome entweder keinen, oder doch nur sehr geringen Einfluss auf die Molecularbrechung aus*, was ich übrigens schon früher an zahlreichen Beobachtungen nachgewiesen habe.

Vergleicht man dagegen sättigungsisomere Körper, wie z. B. Diamylen, $C_{10}H_{20}\,|{=}$, mit Cymhydren oder Tetrahydroterpen, $C_{10}H_{20}$, die Terpene $C_{10}H_{16}\,|{=}_2$, mit den Pinenen, $C_{10}H_{16}\,|{=}$, u. s. w., so ergiebt sich in allen Fällen eine sehr beträchtliche Verschiedenheit in der beobachteten Molecularrefraction, und zwar differirt diese Constante stets in der Weise, dass der an Aethylenbindungen reichere Körper die grössere Refraction besitzt. Besonders bemerkenswerth ist in dieser Beziehung die letzte Gruppe sauerstoffhaltiger Isomerer, welche Körper mit keiner, einer und zwei Aethylenbindungen umfasst.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich nun unmittelbar, dass zwei einfache Atombindungen einer doppelten oder Aethylenbindung nicht optisch gleichwerthig sind. Denn die *sättigungisomeren* Körper, wie Diamylen, $C_{10}H_{20}\,|{=}$, und Cymhydren, $C_{10}H_{20}$, oder Limonen, $C_{10}H_{16}\,|{=}_2$, und Pinen, $C_{10}H_{16}\,|{=}$ u. s. w., unterscheiden sich ja von einander eben dadurch, dass für die mangelnden Aethylenbindungen in der einen Substanz die doppelte Anzahl von einfachen Bindungen vorhanden ist. Die Molecularbrechung dieser Sättigungsisomeren ist aber nicht gleich, wie es sein müsste, wenn zwei einfache Atomverkettungen einer Aethylenbindung optisch äquivalent wären.

Es bleibt sonach nichts anderes übrig, als anzunehmen, dass der Refractionsüberschuss, welchen gewisse C, H, O haltige ungesättigte Körper besitzen, von der Anwesenheit von Aethylengruppen herrührt. Ist diese Annahme richtig, so müssten Körper, in denen derartige Gruppen fehlen, annähernd diejenige Molecularbrechung zeigen, welche sich aus der empirischen Zusammensetzung ergiebt, gleichgiltig, ob nun die betreffende Substanz der Paraffinreihe $C_nH_{2n} + 2$ oder irgend einer anderen von der allgemeinen Formel $(C_nH_{2n} + 2) - xH_2$ angehört. Ein etwaiger Refractionszuwachs könnte dann ferner nur in dem Maasse stattfinden, als disponible Affinitäten — Aethylenbindungen — vorhanden sind. Diese Forderungen werden nun, wie die Erfahrung zeigt, auf das vollkommenste erfüllt.

Es ergiebt sich zunächst aus der Tabelle 3, dass den vier Verbindungen: Cymhydren, Tetrahydroterpen, Menthol und Cineol, in denen, obwohl sie nach der Formel $(C_nH_{2n}+2)-H_2$ bezw. $(C_nH_{2n}+2)-2H_2$ zusammengesetzt sind, doch keine Aethylengruppe vorhanden ist, auch kein Refractionsincrement entspricht. Die beobachtete Molecularbrechung ist identisch oder nahezu identisch mit dem aus der empirischen Formel folgende Werthe R, wie es die Theorie verlangt. R und M, d. h. empirisches Refractionsäquivalent und theoretische Molecularrefraction, sind also in diesen Fällen gleich. Die vorkommenden Ueberschüsse erreichen in maximo den Betrag 0.46 und überschreiten also in keinem Falle die zulässigen Fehlergrenzen.

Bei allen Körpern dagegen, in welchen Aethylenbindungen vorkommen, finden wir ein Refractionsincrement, und es ist der Anzahl derselben sehr nahe proportional. Die beobachtete Molecularbrechung stimmt in der That mit der theoretischen $M = R + z \,.\, r\,|^{=}$, wo R wieder das aus der empirischen Formel folgende Refractionsäquivalent, und z die Anzahl der Aethylenbindungen bedeutet, deren Refractionswerth $r\,|^{=}$ nach früheren Untersuchungen $= 1.78$ gesetzt wurde, in allen Fällen befriedigend, in den meisten sogar vorzüglich überein.

Die Resultate betreffs des Einflusses der Aethylenbindung zu welchen wir in obigem durch das optische Verhalten isomerer Körper gelangt sind, werden auch durch die Refractionsverhältnisse polymerer Substanzen auf's vollkommenste bestätigt. Gleiche Gewichtsmengen polymerer Verbindungen, z. B. zwei Molekel Amylen $2(C_5H_{10}\,|^{=})$ $= C_{10}H_{20}\,|^{=}{}_2$, und eine Molekel Diamylen, $C_{10}H_{20}\,|^{=}$, stehen zu einander in dem Verhältniss Saturationsisomerer. Sie haben gleiche empirische Zusammensetzung und unterscheiden sich nur in der Sättigungscapacität, d. i. der Art und Zahl der Atombindungen. In einer Molekel Diamylen, $C_{10}H_{20}\,|^{=}$, sind für eine Aethylenbindung weniger zwei einfache Bindungen mehr vorhanden, als in der gleichen Gewichtsmenge Amylen, $2(C_5H_{10}\,|^{=}) = C_{10}H_{20}\,|^{=}{}_2$. Dass nun in der That die Molecularrefraction polymerer Körper dieselben Beziehungen ergiebt, welche wir bei den Isomeren kennen lernten, folgt zunächst aus der nachstehenden Tabelle 4.

(Siehe Tabelle auf Seite 2298)

Man bemerkt, dass gleiche Gewichtsmengen der Polymeren, in denen stets eine verschiedene Anzahl von Aethylenbindungen vorkommt, immer eine verschiedene Molecularrefraction besitzen, wie dies auch allemal bei den Sättigungsisomeren der Fall ist. Und wie es dort stattfindet, so ändert sich auch hier die Molecularrefraction für einen constanten Unterschied in der Zusammensetzung, um einen

Tabelle 4.

	Saturationsformel für gleiche Gewichtsmengen der Körper	$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)\frac{P}{d}$ beobachtet	Differenz	Theorie $M = R + z \cdot 1.78$
Amylen	$2(C_5H_{10} \vert =) = C_{10}H_{20} \vert =_2$	49.28	2.16	49.16
Diamylen	$C_{10}H_{20} \vert =$	47.12		47.38
Isopren	$2(C_5H_8 \vert =_2) = C_{10}H_{16} \vert =_4$	49.24	$2 \cdot 2.10$	48.56
Diisopren	$C_{10}H_{16} \vert =_2$	45.04		45.00
Penten	$2(C_5H_8 \vert =_2) = C_{10}H_{16} \vert =_4$	49.20	$2 \cdot 2.07$	48.56
Limonen	$C_{10}H_{16} \vert =_2$	45.06		45.00
Amylen	$2(C_5H_{10} \vert =) = C_{10}H_{20} =_2$	49.28	$2 \cdot 1.74$	49.16
Cymhydren	$C_{10}H_{20}$	45.80		45.60
Isopren	$2(C_5H_8 \vert =_2) = C_{10}H_{16} \vert =_4$	49.24	$3 \cdot 1.82$	48.56
Linkspinen	$C_{10}H_{16} \vert =$	43.77		43.22
Penten	$2(C_5H_8 \vert =_2) = C_{10}H_{16} \vert =_4$	49.20	$3 \cdot 1.85$	48.56
Rechtspinen	$C_{10}H_{16} \vert =$	43.66		43.22

annähernd constanten Betrag in der Refraction. Die Differenz für je eine Aethylenbindung nähert sich bei den vorstehenden Polymeren sehr dem früher gefundenen Durchschnittswerthe 1.78, sie überschreitet denselben jedoch in den meisten Fällen etwas, während sie bei den vorher angeführten Sättigungsisomeren um einiges zurückbleibt. Diese Abweichungen sind indessen nur gering und sie dürften wohl hauptsächlich den unvermeidlichen Versuchsfehlern zuzuschreiben sein [1]. In der That ist die Uebereinstimmung zwischen der beobachteten Molecularbrechung und dem theoretischen Werthe $M = R + z \cdot 1.78$, wie aus der Tabelle 4 ersichtlich, in allen Fällen eine recht genügende.

Von hervorragendem Interesse ist nun noch eine Vergleichung der optischen Verhältnisse des Aethylens mit den polymeren Kohlenwasserstoffen, namentlich Cymhydren und Tetrahydroterpen, nicht allein, weil sich hier Gelegenheit bietet die bisherigen Regeln auch bei Aenderung des Aggregatzustandes zu prüfen, sondern auch desshalb, weil im Aethylen nur eine sogenannte Doppelbindung, im Cymhydren und Tetrahydroterpen dagegen nur einfache Kohlenstoffbindungen vorkommen.

Die Molecularrefraction des gasförmigen Aethylens wurde zu 10.73 beobachtet, während sich aus der empirischen Formel C_2H_4 die Summe der Atomrefractionen $R = 9.12$ ergiebt. Das Aethylengas zeigt daher einen Brechungsüberschuss von $10.73 - 9.12 = 1.61$, welcher nach den bisherigen Erfahrungen dem Einfluss der sogenannten Doppelbindung der Kohlenstoffatome im Aethylen zugeschrieben werden muss. Da sich als durchschnittliches Refractionsäquivalent dieser Bindung die Zahl 1.78 bei den flüssigen Körpern ergeben hatte, so übt also der geänderte Aggregatzustand keinen wesentlichen Einfluss auf das optische Verhalten aus; das Aethylengas schliesst sich den flüssigen Abkömmlingen desselben durchaus an.

Cymhydren und Tetrahydroterpen, $C_{10}H_{20}$, verhalten sich nun zum Aethylen, $C_2H_4|^{=}$, in ähnlicher Weise wie Paraldehyd zu Acetaldehyd. Man kann sich jene Kohlenwasserstoffe aus fünf Molekeln Aethylen unter Aufhebung sämmtlicher Doppelbindungen entstanden denken. Falls nun das Refractionsincrement des Aethylens, 1.61, von der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome herrührt, so muss es durch Aufhebung dieser Bindung verschwinden und die Molecularbrechung sollte durch die Polymerisation von fünf Molekeln um 5 . 1,61 vermindert werden. In wie fern die Erfahrung diese Erwartung rechtfertigt, ergiebt sich aus der folgenden Zusammenstellung.

---

[1] Man vergleiche übrigens in dieser Hinsicht die ausführliche Abhandlung S. 333.

Tabelle 5.

	Saturationsformel	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	Differenz
5 Mol. Aethylen = 5 (C_2H_4 |=)	$C_{10}H_{20}$ |=5	53.65	5 . 1.57
1 » Cymhydren	$C_{10}H_{20}$	45.80	
5 » Aethylen = 5 (C_2H_4 |=)	$C_{10}H_{20}$ |=5	53.65	5 . 1.53
1 » Tetrahydroterpen . . .	$C_{10}H_{20}$	46.02	

Man erkennt aus dem Vorstehenden, dass der Refractionsüberschuss von fünf Molekeln Aethylen bei der Polymerisation desselben zu Cymhydren oder Tetrahydroterpen, welche Körper an Stelle von fünf Aethylen- zehn einfache Kohlenstoffbindungen enthalten, in der That fast vollständig verschwindet. Die Refractionsabnahme beträgt 5 . 1.57 bezw. 5 . 1.53 anstatt 5 . 1.61.

Aus allen hier angeführten Beobachtungen geht also unzweifelhaft hervor, dass eine sogenannte doppelte Bindung der Atome zwei einfachen niemals optisch äquivalent ist. Bei Umwandlung der ersteren in die anderen verschwindet das Refractionsincrement der Körper: gänzlich oder nur theilweise, je nachdem sämmtliche mehrfachen Bindungen ausgelöst werden oder nur ein Theil derselben.

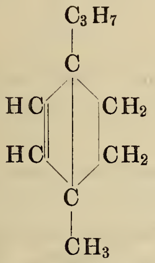
§ 4.

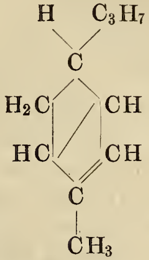
Die Constitution des Benzols und seiner Abkömmlinge.

Während man bisher der Ansicht war, dass alle sogenannten aromatischen Körper sich von ein und demselben Modell durch einfache Substitution ableiten, kann eine solche Anschauung jetzt nicht mehr aufrecht erhalten bleiben, sondern man muss nach den neueren Erfahrungen, namentlich auch nach Ad. Baeyer's bekannten Untersuchungen über die Transformation sogenannter secundärer in tertiäre Formen, annehmen, dass der sechsgliedrige Kohlenstoffkern gar nicht die Stabilität besitzt, welche man ihm früher zugeschrieben hatte. Das Benzol selbst kann natürlich wie jedes andere chemische Individuum nur *eine* bestimmte Constitution besitzen, es ist aber kein Zweifel mehr, dass in den Abkömmlingen mancherlei Verschiebungen in der Bindungsweise des sechsgliedrigen Kernes vorkommen. Theils treten schon bei der Entstehung dieser Körper durch natürliche oder künstliche Synthese die Kohlenstoffatome des Benzolgerüstes in ein Bindungsverhältniss, welches verschieden ist von dem im Benzol selbst stattfindenden, theils erleiden die fertig gebildeten Körper sehr leicht

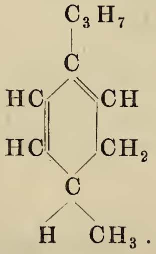
Atomumlagerungen, wodurch wiederum Aenderungen in der Structur des sechsgliedrigen Ringes erfolgen.

Während dem Benzol selbst auf Grund der gegenwärtigen chemischen Erfahrung nur eine der beiden bekannten Formeln: die Kekulé'sche oder die Diagonalformel zugeschrieben werden kann, ist es höchst wahrscheinlich, dass in gewissen Cymolverwandten, den Terpenen der Pinusarten oder Pinenen, eine gemischte Form des Benzolkerns, mit Aethylen- und Parabindungen, vorliegt, indem diese Körper vermuthlich nach dem Typus



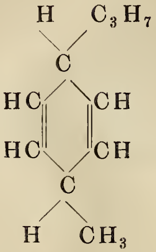


oder in ähnlicher Weise gebaut sind. Die Pinene selbst sind ziemlich labile Verbindungen. Sie erleiden, wie man schon seit langer Zeit weiss, durch Temperaturerhöhung Isomerisation, indem sie in stabilere Gebilde übergehen, welche alsdann nicht nur eine, sondern zwei Molekel Halogen oder Halogenwasserstoff addiren, also zwei Aethylenbindungen enthalten. In dieselbe Modification, das sogenannte Dipenten (syn. Diisopren, Kautschin u. s. w.), verwandeln sich nach Wallach sowohl durch erhöhte Temperatur als auch durch chemische Einwirkung auch andere, bereits zwei Aethylengruppen enthaltende Terpene, wie z. B. das von Heinrich Goldschmidt aufgeklärte Limonen

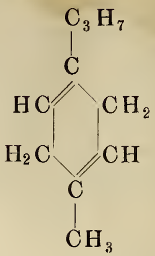


Als Ursache der Umwandlung in diesen Fällen kann man sich ein Bestreben zur Erzeugung symmetrischer Bildungen denken. Die Pinene und das Limonen von obigen Formeln sind, sowohl was die allgemeine Gestalt der Molekel anbetrifft, als auch bezüglich der Gegenwart Le Bel-van't Hoff'scher Kohlenstoffatome, asymmetrisch, und sie drehen auch wie die meisten anderen Terpene die

Polarisationsebene. Wenn nun das Dipenten eine symmetrische Gestalt besitzen soll, so käme ihm eine der Formeln



oder



zu, in welchen, wie man sieht, auch die erwähnten excellirenden Kohlenstoffatome fehlen. In der That ist das Dipenten eines der wenigen optisch inactiven Terpene.

Die Art von Isomerie, wie sie zwischen Pinen einerseits und Limonen oder Dipenten andererseits besteht — ein specieller Fall von Sättigungsisomerie — könnte zweckmässig mit einer besonderen Bezeichnung belegt und »*Paramerie*« genannt werden. Es ist möglich, ja ich glaube bereits Anhaltspunkte dafür zu besitzen, dass auch Paramerien von der Form

I.

II.

und

III.

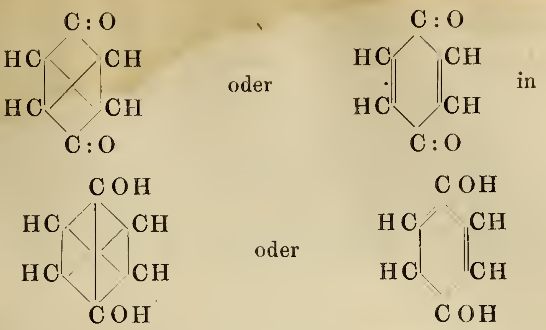
IV.

existiren. Es kann vielleicht das Schema II dem inactiven, IV dagegen dem activen Camphen zukommen. Die Gründe, welche mich zu dieser Anschauung bestimmen, sollen in einer demnächst folgenden Abhandlung angegeben werden.

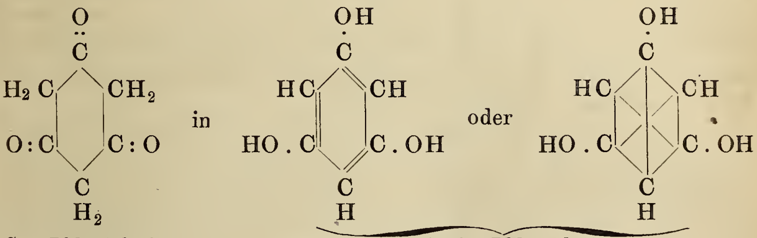
Dem Typus II gehört möglicherweise auch das Chinon an, wenn es, wie heute wohl meistens angenommen wird, ein Diketon ist, und ebenso das Chinondioxim $C_6H_4(=N.OH)_2$ von Nietzki und Kehrmann[1]) obwohl auch die »*äthylenische*« Form I noch keineswegs als ausgeschlossen zu betrachten ist.

Wie dem nun auch sein mag — die Bindungsverhältnisse der sechs Kohlenstoffatome sind in diesen Körpern jedenfalls nicht dieselben wie im Benzol. Sie werden aber dieselben, wenn die genannten Körper in Hydrochinon oder Dinitrosobenzol $C_6H_4(-N=O)_2$ umgewandelt werden:

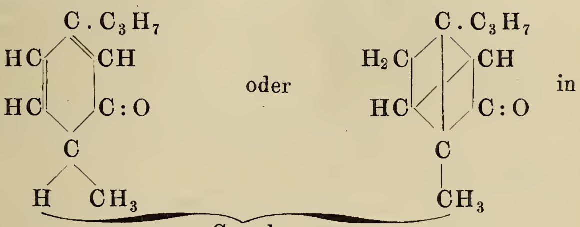
[1]) Diese Berichte XX, 322 und 613.



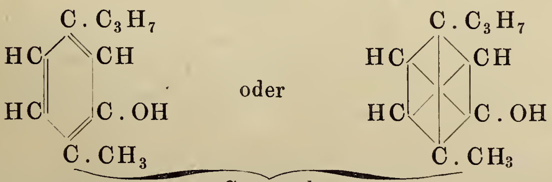
Diese Umwandlungen erinnern sehr an Baeyer's klassischen Nachweis des Uebergangs secundärer in tertiäre Formen, welche Transformation neuerdings auch am Carvol und Carvacrol von Heinrich Goldschmidt[1]) und von A. Hantzsch und seinen Schülern[2]) bei anderen Ketonen erkannt worden ist:



Sec. Phloróglucin Tertiär Phloroglucin



Carvol



Carvacrol

[1]) Diese Berichte XX, 490.

[2]) a. a. O., 1303 ff.

Eine Frage nach der Constitution der Benzolverbindungen, in der früheren allgemeinen Fassung, existirt also heute überhaupt nicht mehr. Sie hat eine ganz andere Gestalt gewonnen und es handelt sich nunmehr um die Lösung mehrerer Probleme — nachdem es sich gezeigt hat, dass die Verbindungen der aromatischen Reihe nicht nach einer einzigen Schablone gebildet sind, sondern dass mehrere Leitformen vorkommen, denen sich die einzelnen Körper einreihen.

Die Aufgabe der heutigen Forschung ist es nun, die Constitution mindestens eines der Hauptrepräsentanten jeder dieser typischen Gruppen festzustellen.

Nachdem man nun erkannt hat, dass die mehrfachen Bindungen der Atome die Molecularrefraction der Körper um annähernd constante Beträge erhöhen, während die einfachen Verkettungen — seien sie nun, wie z. B. in den Pinenen, Parabindungen oder nicht — in keinem Falle einen merklichen Einfluss ausüben, wird man sich der refractometrischen Methode bedienen können, um zu entscheiden, welcher der Leitformen ein in Frage kommender Körper angehört. Und diese Methode wird gerade da von Nutzen sein, wo das chemisch-analytische oder synthetische Verfahren in derartigen principiellen Fragen zu keiner endgültigen Entscheidung führte.

Was nun das Benzol selbst anbetrifft, so stehen ja nur noch zwei Constitutionsformeln zur Discussion: eine solche mit drei einfachen und drei doppelten, die andere mit neun einfachen Kohlenstoffbindungen. Im ersteren Fall müsste das Benzol ein Refractionsincrement von annähernd $3 \cdot 1.78$ besitzen, im anderen dagegen die aus der empirischen Zusammensetzung C_6H_6 folgende Molekularbrechung $R = 21.12$. Die Beobachtung ergab nun den Werth 25.93, woraus also ein Refractionsüberschuss von $3 \cdot 1.60$ folgt.

Es kann demnach kein Zweifel sein, dass drei Aethylengruppen im Benzol selbst enthalten sind, entsprechend der Formel Kekulé's.

Ich kann indessen noch ein anderes, hochwichtiges Argument beibringen, und dieses besteht in dem optischen Resultat der Polymerisation des Acetylengases zu flüssigem Benzol.

Für das Acetylen ergab die Beobachtung die Molekularbrechung 9.06. Aus der empirischen Zusammensetzung C_2H_2 folgt aber die Refractionssumme 7.04, so dass dem Acetylen ein Brechungszuwachs von 2.02 zukommt.

Wir haben nun im vorhergehenden gesehen, dass bei Polymerisationsvorgängen, welche in vollständiger Aufhebung der mehrfachen Atombindungen und Umwandlung in einfache bestehen, auch das Refractionsincrement verschwindet. So verlieren drei Molekel Acetaldehyd bei Erzeugung von Paraldehyd fast vollständig ihren Brechungs-

zuwachs $3 \cdot 0.76$, und fünf Molekel Aethylen beim Uebergang in Cymhydren oder Tetrahydroterpen ihr Increment $5 \cdot 1.61$.

Wenn daher das Benzol aus dem Acetylen in der Weise entstehen würde, dass drei dreifache oder Acetylenbindungen in neun einfache umgewandelt werden, so ist zu erwarten, dass das Refractionsincrement dreier Acetylenmolekeln, $3 \cdot 2.02 = 6.06$, vollkommen oder nahezu verschwindet. Die Molecularrefraction des flüssigen Benzols sollte dann also um etwa 6.06 geringer sein als diejenige von drei Molekeln Acetylengas. Die Beobachtung ergab nun folgendes:

Tabelle 6.

	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	Differenz
3 Molekel Acetylen	27.18	$1.25 = 3 \cdot 0.42$
1 » Benzol	25.93	

Die Polymerisation hat also in diesem Falle einen ganz abweichenden optischen Erfolg gehabt. Es hat nur in sehr geringem Maasse eine Brechungsverminderung stattgefunden und anstatt 6.06 beträgt die Abnahme nur 1.25. Damit ist es erwiesen, dass die mehrfachen Kohlenstoffbindungen des Acetylens bei Umwandlung in Benzol keineswegs in lauter einfache umgewandelt worden sind. Das Benzol kann unmöglich neun einfache Kohlenstoffbindungen enthalten.

Das Refractionsincrement des Acetylengases, welches man nur der dreifachen Kohlenstoffbindung zuschreiben kann, wurde nun, wie vorher erwähnt, zu 2.02 gefunden. Dasjenige der doppelten im Aethylengas ergab sich dagegen zu 1.61. Der Unterschied beträgt 0.41 und derselbe stellt also die Refractionsabnahme bei Umwandlung einer Acetylen- in eine Aethylenbindung dar.

Nun erfolgt aber bei der Polymerisation dreier Acetylenmolekeln zu Benzol eine Refractionsabnahme von $1.25 = 3 \cdot 0.42$. Hier haben wir somit die schönste Beglaubigung der Thatsache, dass bei diesem Polymerisationsvorgange drei Acetylen- in drei Aethylenbindungen übergehen, wodurch die Refractionsverminderung von etwa $1.20 = 3 \cdot 0.40$ bewirkt werden muss. Es verwandeln sich also die Acetylenmolekeln bei dieser Polymerisation zunächst in folgender Weise:

$$3\,HC \equiv CH = 3 - HC = CH -$$

um alsdann die frei gewordenen einfachen Bindungen zur gegenseitigen Verkettung der drei Atomgruppen zu benutzen.

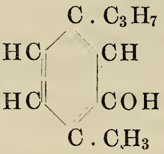
Für das Benzol selbst ist somit die Kekulé'sche Constitutionsformel in der zuverlässigsten Weise sicher gestellt.

Nach diesem Prototyp scheinen nun alle nicht hydrirten Benzolabkömmlinge, welche durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch *monovalente* Grundstoffe oder Radicale entstehen, gebildet zu sein. Also auch die Homologen des Benzols und ihre entsprechenden Substitutionsderivate. Denn von den zahlreichen bisher untersuchten Gliedern dieser Art besitzen alle ein Refractionsincrement von ungefähr 3 · 1.78.

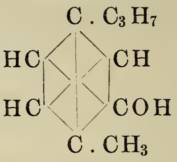
Dass die hydrirten Benzolderivate nicht alle derselben Leitform angehören, geht schon aus dem hier bezüglich der Terpene mitgetheilten hervor.

Welche Constitution denjenigen Benzolverbindungen zukommt, die sich durch Ersatz der Wasserstoffatome des Benzols durch *mehrwerthige* Elemente oder Atomgruppen ableiten, bleibt noch zu erforschen. Diesbezügliche optische Beobachtungen liegen bisher nur ganz vereinzelt vor. Es wird mein Bestreben sein, diese Lücke durch Untersuchung der Chinone, Chinonoxime und verwandter Körper auszufüllen. Indessen will ich hier vorläufig doch wenigstens ein Beispiel anführen.

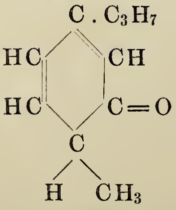
Das Carvol ist nach den erwähnten Untersuchungen Heinrich Goldschmidt's ein Keton, welches sich in das Phenol Carvacrol leicht umlagert und zu ihm in derselben Beziehung steht wie Baeyer's secundäres zum tertiären Phloroglucin. Da die Substituenten im Carvacrol somit einwerthige Reste sind, so muss es a priori wahrscheinlich genannt werden, dass dieses Gebilde sich von der Leitform des Benzols ableitet, d. h. drei Aethylengruppen und keine Parabindungen enthält. Es wird ihm also vermuthlich die Formel

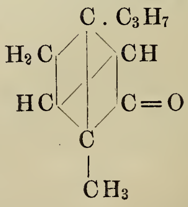


und nicht



zukommen. Dagegen ist es vorläufig ungewiss, welche der Formeln





dem Carvol entspricht.

Die zur Entscheidung dieser Fragen nothwendigen Beobachtungen sind im Folgenden zusammengestellt:

Tabelle 7.

	Empirische Formel	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	Empirisches Refractions-Aequivalent R	Refractions-Increment
Carvacrol . .	$C_{10}H_{14}O'$	45.90	40.94	4.96 = 3 · 1.65
Carvol	$C_{10}H_{14}O''$	45.49	41.70	3.79 = 2 · 1.89

Ein Blick auf die vorstehende Tabelle genügt, um sich davon zu überzeugen, dass in Bezug auf das Carvacrol die Erwartung vollkommen bestätigt wird. Die beobachtete Molecularbrechung dieses Körpers zeigt gegenüber dem aus der empirischen Formel abgeleiteten Refractionsäquivalent R einen Zuwachs, welcher den Werth 4.96 = 3 · 1.65, also sehr nahe denjenigen dreier Aethylenbindungen (3 · 1.78) erreicht. Damit ist also festgestellt, dass das Carvacrol nach dem Modell des Benzols gebildet ist — keine Parabindungen enthält.

Die Beobachtung ergiebt nun aber weiter, dass auch dem Carvol noch zwei Aethylengruppen zukommen; das gefundene Refractionsincrement 2 · 1.89 zeigt dies mit grosser Schärfe. Das Carvol leitet sich demnach von demselben Stamm, demjenigen des Benzols, ab, und die *paramere* Form ist für dieses Keton ausgeschlossen.

Die analogen Beziehungen des secundären und tertiären Phloroglucins dürften wohl den Schluss, dass auch dieser letztere Körper, $C_6H_3(OH)_3$, in welchem also die Substituenten *einwerthige* Reste sind, keine Parabindungen enthält, sondern ebenfalls der Leitform des Benzols nachgebildet ist, nicht als zu gewagt erscheinen lassen. Es stimmt dies übrigens auch mit Baeyer's bekannten Resultaten überein.

Dagegen wäre es wohl voreilig, die Analogie auch auf die Paradiketone, die Chinone und ihre Abkömmlinge, ausdehnen zu wollen. Hier muss das Experiment erst die Entscheidung bringen.

§ 5.

Die Constitution des Naphtalins und seiner Derivate.

Wie bisher für das Benzol, so kommen auch für das Naphtalin zur Zeit nur noch zwei Constitutionsformeln in Betracht, eine solche mit 16 einfachen Kohlenstoffbindungen oder die bekannte Erlenmeyer'sche mit 5 Aethylen- und 6 einfachen Bindungen. Im ersteren Falle sollte das Naphtalin das aus der empirischen Zusammensetzung folgende Refractionsäquivalent R besitzen, im anderen dagegen einen um das Increment von fünf Aethylenbindungen, also um *annähernd* 5 · 1.78 = 8.90 grösseren Werth. Dieser sehr beträchtliche Unterschied in der Molecularbrechung kann demnach über die Zulässigkeit der einen

oder anderen Structurformel mit Sicherheit entscheiden. In der nachstehenden Tabelle sind die hier in Betracht kommenden Beobachtungen vereinigt.

Tabelle 8.

	Empirische Formel	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	Empirisches Refractions-Aequivalent R	Refractions-Increment
Naphtalin	$C_{10}H_8$	43.93	33.12	10.81
α-Naphtol	$C_{10}H_8O'$	45.69	34.70	10.99
Bromnaphtalin	$C_{10}H_7Br$	50.78	41.03	9.75
Methyl-α-Naphtolat . . .	$C_{11}H_{10}O'$	50.27	39.26	11.01
Dimethylnaphtalin	$C_{12}H_{12}$	52.99	42.24	10.75
Propyl-α-Naphtolat . . .	$C_{13}H_{14}O'$	59.06	48.38	10.68
Hexahydrodimethylnaphtalin	$C_{12}H_{18}$	52.16	48.48	3.68
Hexahydronaphtalin . . .	$C_{10}H_{14}$	43.12	39.36	3.76
Cymol	$C_{10}H_{14}$	44.50	39.36	5.14

Betrachten wir zunächst nur die erste Abtheilung der Tabelle. Dieselbe enthält die Daten für das Naphtalin selbst und solche Substitutionsproducte desselben, welche durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch monovalente Grundstoffe oder Reste entstanden sind. Ein Blick auf die letzte Spalte ergiebt nun, dass alle diese Körper ein sehr bedeutendes Refractionsincrement aufweisen. Hieraus folgt mit Bestimmtheit, dass das zehngliedrige Kohlenstoffgerüst derselben nicht durch lauter einfache Bindungen zusammengehalten sein kann, sondern dass auch mehrere Aethylenbindungen vorhanden sein müssen, deren Anzahl durch die Incrementscolumne zwischen fünf und sechs angegeben wird. Denn es schwanken die Brechungsüberschüsse in den einzelnen Fällen um circa $5 \cdot 1.78 = 8.90$ bis $6 \cdot 1.78 = 10.68$.

Die Erlenmeyer'sche Constitutionsformel mit fünf Aethylenbindungen (welche neben einer solchen mit sechszehn einfachen allein in Betracht kommen konnte) hat sich also für das Naphtalin selbst und seine durch Ersatz des Wasserstoffs durch monovalente Substituenten entstandenen Abkömmlinge in unzweideutigster Weise als die richtige erwiesen.

Es ist für die Lösung der vorliegenden principiellen Frage irrelevant, dass die Refractionsüberschüsse der verschiedenen Glieder der

Naphtalinreihe nicht vollkommen genau unter einander und mit dem theoretischen Increment 5 . 1,78 = 8.90 übereinstimmen. Dieses findet auch in keiner anderen Reihe statt, weder bei den Allyl-, den Benzol-, oder irgend welchen Klassen von Verbindungen. Das Refractionsincrement der Aethylengruppe ist eben kein absolut constantes, sondern es unterliegt je nach der Natur der betreffenden Körper gewissen Schwankungen. Die etwas zu grossen Incremente bei den genannten Naphtalinverbindungen rühren aber auch zum Theil von der sehr bedeutenden Dispersion dieser Substanzen her, wodurch die Molecularbrechung erhöht wird.

Von dieser modificirenden Einwirkung hervorragender Dispersion sind die optischen Verhältnisse der hydrirten Naphtalinabkömmlinge, welche in der zweiten Abtheilung der Tabelle 8 mitgetheilt sind, frei. Denn diese Körper üben eine Farbenzerstreuung aus, welche nicht grösser ist, als diejenige des ebenfalls in die Tabelle aufgenommenen Cymols und der meisten Benzolabkömmlinge. Es ist dies um so werthvoller, als man jene Naphtalinderivate mit isomeren Benzolkörpern vergleichen kann.

Das Hexahydronaphtalin, $C_{10}H_{14}$, ist isomer mit Cymol und das Hexahydrodimethylnaphtalin, $C_{12}H_{18}$, mit Triäthylbenzol. Die letzterwähnte Substanz ist bisher noch nicht optisch untersucht worden. Man kann aber mit einer der Sicherheit nahe kommenden Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Molecularbrechung dieses Körpers, wie aller übrigen Homologen des Benzols, um ungefähr 3 . 1,78 den aus der empirischen Formel abzuleitenden Werth R übertrifft. Es lässt sich demnach die Molecularbrechung des Triäthylbenzols (oder irgend eines Stellungsisomeren, wie z. B. Aethylbutylbenzols etc.) mit Annäherung berechnen und die so erhaltenen Werthe sind in die folgende Tabelle eingeführt.

Tabelle 9.

	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$
Hexahydronaphtalin	43.12
Cymol	44.50
Hexahydrodimethylnaphtalin	52.16
Triäthylbenzol	53.82

Wären nun die hier angeführten Derivate des Naphtalins und des Benzols Gebilde, in denen nur einfache Kohlenstoffbindungen vorkommen, so würden im Hexahydronaphtalin und Cymol, zufolge ihrer gemeinsamen Formel $C_{10}H_{14}$ deren gleich viele vorhanden sein. Hexahydrodimethylnaphtalin und Triäthylbenzol, beide von der Zu-

sammensetzung $C_{12}H_{18}$, würden dann ebenfalls gleiche Anzahl einfacher Kohlenstoffbindungen enthalten müssen. Es würde also bei den entsprechenden Isomeren eine gleiche Sättigung der Valenzen, mit anderen Worten: Stellungsisomerie vorliegen. Nun haben wir aber im vorhergehenden gesehen, dass die Molecularrefraction stellungsisomerer Körper stets nahezu identisch, diejenige sättigungsisomerer dagegen verschieden ist. Aus der eben angeführten Molecularbrechung der hydrirten Naphtaline und ihrer Isomeren finden wir aber, dass eine Identität dieser Constanten bei den betreffenden Isomeren nicht statt hat. Es geht daraus mit grösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Verschiedenheit der entsprechenden gleich zusammengesetzten Körper auf einer Verschiedenheit in der Sättigung der Affinität und nicht nur in abweichender Configuration der Atome beruht. Die fraglichen Verbindungen können daher schon aus diesem Grunde nicht Gebilde mit ausschliesslich einfacher Verkettung der Atome sein, da in solchem Falle eine andere als Stellungsisomerie gar nicht möglich wäre.

Sind dagegen Cymol und Triäthylbenzol nach der Leitform des Benzols gebildet, und ist ferner Erlenmeyer's Hypothese von der Gegenwart von fünf Aethylengruppen im Naphtalinkern richtig, so werden jene Benzolderivate drei, die hexahydrirten Abkömmlinge des Naphtalins nur noch zwei Aethylengruppen enthalten können. Dass dies in der That der Fall ist, geht aus der folgenden Zusammenstellung der beobachteten Molecularrefraction und der aus den empirischen Formeln sich ergebenden Werthe R hervor:

Tabelle 10.

		$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	R	Differenz
Cymol	$C_{10}H_{14}\|=_3$	44.50	39.36	$5.14 = 3 \cdot 1.71$
Hexahydronaphtalin . . .	$C_{10}H_{14}\|=_2$	43.12	39.36	$3.76 = 2 \cdot 1.88$
Hexahydrodimethylnaphtalin	$C_{12}H_{18}\|=_2$	52.16	48.48	$3.68 = 2 \cdot 1.84$

Das optische Verhalten der hydrirten Naphtalinabkömmlinge, welches von dem Einfluss einer ausserordentlichen Dispersion frei ist, bestätigt also in ganz scharfer Weise die Erlenmeyer'sche Naphtalinformel, während bei den nicht hydrirten und enorm dispergirenden Verbindungen dieser Klasse eine genauere Uebereinstimmung der beobachteten Refractionsüberschüsse mit den theoretischen, als sie factisch stattfindet, nicht erwartet werden kann. Durch diese gehäuften Thatsachen erscheint Erlenmeyer's Structurformel für das Naphtalin selbst, sowie für dessen hier angeführte Abkömmlinge ebensowohl begründet als Kekulé's Annahme

in Bezug auf die Constitution des Benzols und die vorhin erwähnten Derivate desselben.

Dass die spectrometrische Untersuchung die analoge Stammform für das Benzol und für das Naphtalin und ihre einfachen Abkömmlinge ergiebt, ist wohl ebenfalls als ein werthvolles Argument für die Richtigkeit der angenommenen Constitutionsformeln dieser sich so nahe stehenden Körper aufzufassen. Die allgemeine Uebereinstimmung der chemischen und der spectrometrischen Resultate, welche wir im Laufe dieser Untersuchungen kennen lernten, darf aber als ein erfreuliches Zeugniss für die practische Brauchbarkeit der hier angewandten physikalischen Methode zur Erforschung der atomistischen Structur der Körper betrachtet werden.

---

484. M. Jaffé und Rud. Cohn: Ueber das Verhalten des Furfurols im thierischen Organismus. I.

[Mittheilungen aus dem Laboratorium für medic. Chemie zu Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 21. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die auffallende Analogie, welche die Substanzen der Furfurangruppe (Furfuran, Thiophen und Pyrrol) in ihrem chemischen Charakter mit den Benzolderivaten darbieten, berechtigte zu der Erwartung, dass sie auch im Thierkörper ein ähnliches Verhalten zeigen würden, wie die aromatischen Verbindungen. So weit unsere Untersuchungen reichen, die bisher auf das Furfurol und die Thiophensäuren sich beschränken, demnächst aber auch auf die Derivate des Pyrrols ausgedehnt werden sollen, hat diese Erwartung sich bestätigt.

Das zu unseren Versuchen angewandte Furfurol war aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen und durch Destillation gereinigt worden; es siedete bei 160 bis 161^0 und war somit für vollkommen rein zu halten.

Hunde vertragen das Furfurol in täglichen Quantitäten von 5 bis 6 g und darüber, ohne selbst bei wochenlangen Fütterungsreihen nennenswerthe Vergiftungserscheinungen zu zeigen. Viel intensiver wirkt die Substanz auf Kaninchen, bei welchen die specifische Furfurolintoxication, über welche wir an einem anderen Orte berichten werden, noch complicirt wird durch die Säurewirkung der im Körper entstehenden Brenzschleimsäure, welche, wie alle anderen organischen

und unorganischen Säuren, durch Alkalientziehung aus dem Blute dem Kaninchenorganismus verderblich wird. Letztere Nebenwirkung lässt sich allerdings durch gleichzeitige Darreichung von Natriumcarbonat ausschliefsen; jedoch scheint auf der anderen Seite dieser Zusatz die Synthesen, welche das Furfurol im Organismus veranlasst, hindernd zu beeinflussen.

Aus dem Harn der Versuchsthiere, denen wir Furfurol beigebracht, erhielten wir folgende Derivate:

1. Brenzschleimsäure.

2. Eine der Hippursäure analoge Glycocollverbindung der Brenzschleimsäure, welche wir Pyromykursäure nennen wollen. Dieselbe wird bei Kaninchen als Salz, bei Hunden aber in einer schön krystallisirenden Verbindung mit Harnstoff ausgeschieden.

3. Eine in Wasser sehr schwer lösliche Substanz, welche unser Interesse im höchsten Maasse in Anspruch nahm und sich als eine Glycocollverbindung der Furfuracrylsäure herausstellte.

Alle diese Derivate wurden aus dem ätherischen Auszuge des abgedampften, mit Alkohol extrahirten und nach dem Verdunsten des Alkohols mit Schwefelsäure angesäuerten Harns gewonnen.

1. Die Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$. Wir erhielten sie reichlich aus dem Harne der mit Furfurol unter Zusatz von Natriumcarbonat gefütterten Kaninchen, welche die Glycocollverbindung auffallender Weise nur in äusserst geringen Mengen producirten. Ferner wurde sie in grossen Quantitäten von Hunden ausgeschieden, welche Brod als ausschliessliche Nahrung erhielten. Die Brenzschleimsäure wurde durch ihre Krystallform (aus wässriger Lösung schied sie sich in farblosen Blättchen aus), durch ihre Sublimirbarkeit, die Abwesenheit von Stickstoff und endlich durch die Analyse des Silbersalzes identificirt.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3O_3Ag$
Ag	49.12	49.3 pCt.

2. Die Pyromykursäure, Brenzschleimsäure-Glycocoll, $C_7H_7NO_4$, das hauptsächlichste Umwandlungsproduct des Furfurols bei Kaninchen und Hunden. Sie scheidet sich aus dem Aetherauszug des Harnes nach Abdampfen eines Theiles des Lösungsmittels in krystallinischen Krusten aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Sie bildet farblose, durchsichtige, der Hippursäure sehr ähnliche, vierseitige Prismen oder — bei schneller Ausscheidung — dicke Nadeln. Sie krystallisirt wasserfrei, schmilzt bei etwa 165° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Schwärzung, Auftreten eines geringen Sublimates und Entwicklung eines blausäureähnlichen Geruches.

Die Analyse gab mit obiger Formel gut übereinstimmende Werthe:

Ber. für $C_7H_7NO_4$		Gefunden
C	49.7	50.16 pCt.
H	4.1	4.49 »
N	8.2	8.53 »

Pyromykursaures Baryum, $(C_7H_6NO_4)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$.

Das Salz wird aus der concentrirten wässerigen Lösung durch Fällung mit Alkohol und Aether in silberglänzenden Blättchen erhalten.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5.4	5.1 pCt.
Ba	27.4	26.96 »

Durch Kochen mit Salzsäure gelingt es nicht, die Pyromykursäure in ihre Componenten zu spalten; es tritt tiefgreifende Zersetzung ein, und aus der braungefärbten Lösung erhält man durch Ausschütteln mit Aether kaum Spuren von Brenzschleimsäure, während das Glycocoll sich leicht isoliren lässt.

Dagegen wird die Säure durch 1—2stündiges Kochen mit Barytwasser leicht und quantitativ in Brenzschleimsäure und Glycocoll zerlegt.

Erstere schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 130 bis 131°; das durch Kochen mit Silberoxyd dargestellte, in schwerlöslichen, farblosen Blättchen krystallisirende Silbersalz ergab einen Silbergehalt von 48.9 pCt. (berechnet 49.3 pCt.)

Das Glycocoll wurde auf bekannte Weise in die Kupferverbindung übergeführt.

Ber. f. $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$	Gefunden
Krystallwasser 7.8	7.2 pCt.

Das wasserfreie Salz gab:

	Berechnet	Gefunden
CuO	37.5	37.4 pCt.

3. Pyromykursaurer Harnstoff, $C_7H_7NO_4 . CO(NH_2)_2$.

Diese Verbindung ist im Harn der mit Fleisch gefütterten Hunde in grosser Menge enthalten. Da sie in Wasser leicht, in Aether dagegen sehr schwer löslich ist, so gelingt ihre Isolirung nur unvollständig und erfordert sehr oft wiederholtes Extrahiren mit Aether. Sie scheidet sich bei mässigem Concentriren der Aetherlösung aus und wird am besten gereinigt, wenn man sie in wenig absolutem Alkohol löst und mit einem Ueberschuss von Benzol versetzt. Allmählich krystallisirt dann die Verbindung in Büscheln zarter, farbloser Nadeln aus.

Sie ist äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Sie schmilzt bei 120° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen vollständig.

Durch Erwärmen ihrer Lösung mit Baryumcarbonat wird sie in pyromykursauren Baryt und Harnstoff zerlegt, welcher letztere der eingedampften Lösung durch Alkohol entzogen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Seine Krystallform, die Formen des salpetersauren und oxalsauren Salzes, die Biuret- und Furfurolreaction charakterisirten ihn so sicher, dass von einer Analyse Abstand genommen werden konnte.

Analyse des pyromykursauren Harnstoffes:

Ber. für $C_8H_{11}N_3O_5$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	41.9	41.8	—	pCt.
H	4.8	5.28	—	»
N	18.34	18.75	18.18	»

Das daraus dargestellte Baryumsalz ergab 5.3 pCt. Wasser und 27.04 pCt. Baryum, während die Formel $(C_7H_6NO_4)_2 Ba + 1^1/_2 H_2O$ 5.4 pCt. Wasser und 27.4 pCt. Baryum verlangt.

4. Furfuracrylursäure (Furfuracrylglycocoll) $C_9H_9NO_4$.

Kaninchen wie Hunde scheiden nach Furfurolfütterung neben den vorstehend beschriebenen Verbindungen in wechselnden, immer aber sehr geringen Mengen, eine sehr schwer lösliche Substanz aus, deren Gewinnung in ausreichenden Quantitäten sehr grosse Schwierigkeiten bereitete. Im Laufe unserer Untersuchungen überzeugten wir uns, dass die Ausbeute an dieser Substanz am grössten ausfällt, wenn man Hunde ausschliesslich mit Brod oder Brod und Milch ernährt und ihnen das Furfurol (in ca. 7-procentiger Lösung) subcutan applicirt.

Bei dieser Ernährungsweise tritt die Bildung der Pyromykursäure sehr zurück, und es wird neben ungepaarter Brenzschleimsäure die in Rede stehende schwerlösliche Substanz als hauptsächliches Umwandlungsproduct des Furfurols gewonnen. Ihre Menge beträgt unter diesen Umständen in maximo 5 pCt. des verfütterten Furfurols, während bei Fleischnahrung kaum eine Ausbeute von 1 pCt., mitunter noch weniger erreicht wird.

Man erhält diese Verbindung, indem man die Aetherauszüge des Harnes stark concentrirt und eventuell völlig verdunstet, den Rückstand zunächst mit kaltem Wasser zur Entfernung von Brenzschleimsäure u. s. w. behandelt und dann mehrmals aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sie sich in ungemein zarten, farblosen Nadeln beinahe vollständig aus.

Die Verbindung ist, wie bereits gesagt, in Wasser sehr schwer löslich, viel schwerer löslich als Pyromykursäure, desgleichen löst sie sich in reinem Zustand schwer in Aether, in Alkohol ist sie dagegen ziemlich leicht löslich, die Lösungen reagiren sauer.

Im Capillarröhrchen erhitzt, beginnt sie bei ca. 208° sich zu bräunen und schmilzt bei 213—215° zu einer braunen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen sich vollständig zersetzt, ohne dass eine Spur von Sublimat auftritt.

Salzsäure löst die Substanz beim Erwärmen zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, aus welcher sich keinerlei gut charakterisirbare Derivate isoliren lassen. Dagegen führte die Zersetzung mit Barytwasser zur Aufklärung ihrer Constitution.

Die Analyse der Verbindung und ihres Silbersalzes ergab Werthe, welche mit der Formel $C_9H_9NO_4$ gut übereinstimmen. Der etwas zu hohe Stickstoffgehalt erklärt sich wohl aus einer geringen Verunreinigung.

Ber. für $C_9H_9NO_4$		Gefunden I.	II.	III.
C	55.4	55.33	54.9	55.06 pCt.
H	4.62	5.02	4.87	5.37 »
N	7.1	7.82	7.84	— »

Das Silbersalz erhält man entweder durch Kochen der wässrigen Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd oder durch Fällung der mit Ammoniak neutralisirten Lösung mittels Silbernitrat; in beiden Fällen erhält man es als farblosen, ziemlich lichtbeständigen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag.

Analyse:

Ber. für $C_9H_8NO_4Ag$		Gefunden I.	II.	III.
Ag	35.7	35.8	35.9	35.67 pCt.

Kocht man die Säure ca. 6—8 Stunden mit starkem Barytwasser, so zerfällt sie ohne Farbenveränderung in eine stickstofffreie Säure von der Zusammensetzung $C_7H_6O_3$ und in Glycocoll. Die erstere wurde, nachdem der Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt, die Flüssigkeit concentrirt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert war, durch Aether extrahirt und hinterblieb nach dem Verdunsten desselben als gelblich gefärbte Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, schied sie sich in über zolllangen, farblosen, spröden Nadeln aus. Die Säure ist völlig geruchlos, schmilzt bei 140° C. und sublimirt bei weiterem Erhitzen vollständig. Von concentrirter Salzsäure wird sie mit dunkel-

grüner Farbe gelöst. Die Analyse gab mit der Formel $C_7H_6O_3$ gut übereinstimmende Zahlen:

0.1744 g (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0.3897 g Kohlensäure und 0.0748 g Wasser.

Berechnet für $C_7H_6O_3$		Gefunden
C	60.87	60.94 pCt.
H	4.3	4.76 »

Das Silbersalz wurde aus dem (in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen) Baryumsalz durch Fällen mit Silbernitrat als farbloser, fast unlöslicher Niederschlag erhalten.

0.1012 g (bei 105⁰ getrocknet) gaben 0.0448 g Silber.

Berechnet für $C_7H_5O_3Ag$		Gefunden
Ag	44.0	44.26 pCt.

In der Zusammensetzung und den meisten Eigenschaften stimmt die Substanz mit der Furfuracrylsäure, (C_4H_3O . CH : CH . COOH), welche A. Baeyer (diese Berichte X, 355 u. ff.) durch Erhitzen von Furfurol mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid dargestellt hat, überein. Allerdings giebt Baeyer an, dass die von ihm dargestellte Säure einen zimmtartigen Geruch besitzt und bei 135^0 schmilzt, während unsere Verbindung völlig geruchlos ist und den Schmelzpunkt bei 140^0 zeigt. Allein diese Unterschiede scheinen uns von geringer Bedeutung zu sein; als wir genau nach Baeyer's Vorschriften Furfuracrylsäure darstellten, erhielten wir nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ein Präparat, welches absolut geruchlos war und bei 140^0 schmolz.

Um jeden Zweifel an der Identität beider Verbindungen zu beseitigen, behandelten wir unsere Substanz in wässriger Lösung mit Natriumamalgam. Nach beendigter Einwirkung extrahirten wir die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Aether und erhielten nach Verdunsten desselben eine in Wasser ziemlich leicht lösliche, krystallinische Säure, welche bei 51—52^0 schmolz, sich in concentrirter Salzsäure mit gelber Farbe löste und beim Erwärmen mit derselben sich rothgelb färbte, also alle die Eigenschaften zeigte, welche Baeyer (a. a. O.) von der aus Furfuracrylsäure durch Natriumamalgam dargestellten Furfurpropionsäure beschrieben hat. Unser Präparat hatte einen allerdings sehr schwachen zimmtartigen Geruch, welcher der Furfuracrylsäure fehlte.

Wir sind hiernach wohl berechtigt, das in Rede stehende, durch den Thierkörper producirte Umwandlungsproduct des Furfurols für Furfuracrylsäure zu halten.

Das Glycocoll, welches neben Furfuracrylsäure bei der Zersetzung der schwerlöslichen Säure mittels Barytwasser entstand, wurde nach Ausfällung des Baryts durch Abdampfen in farblosen, prisma-

tischen Krystallen erhalten, welche intensiv süss schmeckten und Kupferoxydhydrat beim Erhitzen mit tiefblauer Farbe lösten. Die beim Erkalten der Lösung in blauen Nadeln sich ausscheidende Verbindung zeigte die Zusammensetzung des Glycocollkupfers.

Ber. für $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$		Gefunden	
CuO	34.6	34.6	34.1 pCt.

Um einen weiteren Beweis dafür zu liefern, dass das in Rede stehende Umwandlungsproduct des Furfurols die Zusammensetzung des Furfuracrylglycocolls besitzt, haben wir Kaninchen nach der Baeyer'schen Vorschrift dargestellte Furfuracrylsäure als Natriumsalz subcutan applicirt. In der That konnten wir hiernach aus dem Harn eine stickstoffhaltige Verbindung, wenn auch in sehr geringer Menge, isoliren, welche absolut identisch war mit dem betreffenden Furfurolderivat. Von beigemengter Furfuracrylsäure mittels warmen Petroleumäthers befreit und aus heissem Wasser umkrystallisirt, schied sie sich in zarten Nadeln aus, welche bei 214—215^0 schmolzen und bei weiterem Erhitzen sich zersetzten, ohne zu sublimiren. Ein daraus dargestelltes Silbersalz gab 35.5 pCt. Silber (berechnet 35.7 pCt.),

Wir enthalten uns vor der Hand jeder theoretischen Betrachtung über den merkwürdigen Vorgang, welcher der Entstehung der Furfuracrylsäure im Organismus zu Grunde liegt und die synthetischen Processe des Thierkörpers in einem neuen Lichte zeigt.

Bis jetzt ist dieser Vorgang unseres Wissens ohne Analogie im Gebiet der thierischen Synthesen, doch liegt die Versuchung nahe, sie der Entstehung der Harnsäure im Organismus an die Seite zu stellen, vorausgesetzt, dass die letztere in der That als das Diureid der Acrylsäure aufzufassen ist.

Es wird nun durch weitere Untersuchungen festzustellen sein, ob andere Aldehyde zur Entstehung ähnlicher Condensationsproducte im Organismus Veranlassung geben, wie das Furfurol. Besonders nahe liegt der Versuch, den Benzaldehyd vermittels des Thierkörpers analog der Perkin'schen Reaction in Zimmtsäure (Phenylacrylsäure) überzuführen. Allerdings wissen wir, dass die Zimmtsäure selbst im Organismus gewöhnliche Hippursäure liefert; es wäre aber immerhin denkbar, dass sie unter gewissen Ernährungsbedingungen theilweise der Oxydation zu Benzoësäure entgeht und ihrerseits mit Glycocoll in Verbindung tritt. Versuche, die wir in dieser Richtung unternommen, haben bis jetzt noch nicht zu einem entscheidenden Resultate geführt.

485. S. Levy und K. Jedlička: Ueber die Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure und Chloranilsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Genf.]

(Eingegangen am 22. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Heft 11 dieser Berichte theilen A. Hantzsch und K. Schniter mit, dass der von Stenhouse[1]) durch Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure erhaltene Körper $C_6HBr_{11}O$ nichts anders als das bekannte Perbromaceton sei.

Wir haben uns ebenfalls im Anschluss an die Arbeiten des Einen[2]) von uns »Ueber Chlor- und Bromderivate des Chinons« bereits seit längerer Zeit mit ähnlichen Versuchen beschäftigt und können zunächst constatiren, dass die Annahme der genannten beiden Chemiker vollständig richtig ist. Bei der Analyse der von Stenhouse erhaltenen Verbindung ergaben sich uns folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6HBr_{11}O$	Berechnet für C_3Br_6O	Gefunden Stenhouse. I.	Gefunden Stenhouse. II.	Gefunden Stenhouse. III.	Gefunden Stenhouse. IV.	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	7.43	6.76	7.40	7.45	—	—	7.24	7.29	—	pCt.
H	0.10	—	0.15	0.10	—	—	0.19	0.25	—	»
Br	90.82	90.22	—	—	90.80	90.93	—	—	90.80	»
O	1.65	3.02	—	—	—	—	—	—	—	»

Interessant ist das Verhalten des Perbromacetons gegen Phenylhydrazin. — Phenylhydrazin wirkt auf Perbromaceton so energisch ein, dass zur Mässigung der Reaction als Verdünnungsmittel Aether hinzugefügt wurde.

Lässt man zu in Aether gelöstem Perbromaceton eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin hinzufließen, so bemerkt man sogleich eine Abscheidung blättriger Krystalle von bromwasserstoffsaurem Phenylhydrazin, die nach einigem Stehen sich nicht mehr vermehrten. Trotzdem der Versuch unter Abkühlung mit Eis vorgenommen wurde, trat lebhafte Stickstoffentwicklung ein; nach dem Auswaschen des bromwasserstoffsauren Salzes mit Aether, wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, wobei unangegriffenes Phenylhydrazin in die saure Lösung geht, das beim Verdunsten des Aethers restirende tiefbraun bis schwarzgefärbte Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben (im Destillationsrückstand hinterblieben schwarze, theerige Massen), mit Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt. Die Temperatur stieg hierbei fast sofort auf 150° und zwischen 154—157° geht der bei

[1]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 17.

[2]) Levy, Schultz, Ann. Chem. Pharm. 210, 140; Levy, diese Berichte XVI, 1444; XVIII, 2366.

weitem grösste Theil des Reactionsproductes als farbloses Oel über, das nach nochmaliger Destillation bei 155—156° siedet und sich bei näherer Prüfung als Monobrombenzol erwies. Behufs genauen Vergleiches haben wir Brombenzol aus Benzol und Brom dargestellt und beide Verbindungen in einem Parallelversuche nach den bekannten Angaben von Walker und Zincke nitrirt; beide lieferten dasselbe *p*-Bromnitrobenzol vom Schmelzpunkt 125°.

Die Einwirkung von Brom auf Chloranilsäure verlief ganz in derselben Weise wie Stenhouse es bereits angiebt und konnten wir mit Leichtigkeit das von jenem Forscher beschriebene, bei 79° schmelzende Product erhalten, welchem Stenhouse die Formel $C_6Br_3Cl_3OH$ giebt. Diese Verbindung entsteht auch wenn man statt der freien Anilsäure deren Kaliumsalz anwendet. Während Stenhouse die Reindarstellung des gelbgefärbten Rohproductes durch wiederholte Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff bewirkt hat, haben wir es vorgezogen, Eisessig anzuwenden und erhielten so schöne durchsichtige Krystalle, die das Licht stark brechen und dem monosymmetrischen System angehören.

Einwirkung von Barythydrat.

Wird diese Verbindung (10 g) mit einer Lösung von reinem Barythydrat (8 g) in Wasser (1/2 L) übergossen, und das Gemisch darauf in einem Destillirapparate zum Sieden erhitzt, so macht sich alsbald ein angenehm süsslicher, dem Chloroform sehr ähnlicher Geruch bemerkbar und an Stelle der Krystalle fällt ein schweres Oel zu Boden, das mit den Wasserdämpfen abdestillirt und in der üblichen Weise gereinigt, als Chlorbromoform (Chlordibrommethan) erkannt wurde. Daneben entsteht kohlensaures Baryum, Brombaryum und Chlorbaryum. Aus 10 g erhielten wir 6 g reines Chlordibrommethan. Dasselbe bildet eine süsslich riechende, farblose, am Licht gelb werdende Flüssigkeit, deren Siedepunkt nach unseren Versuchen bei 730 mm Druck zwischen 118—120° gefunden wurde. In einer Kältemischung wird es bei —20° noch nicht fest.

	Berechnet für $CHBr_2Cl$		Gefunden I.	II.	III.	IV.		
C	5.75		5.81	5.64	5.85	—		pCt.
H	0.48		1.02	0.93	0.63	—		»
Br_2	76.74	93.76	—	—	—	76.26	93.83	»
Cl	17.02		—	—	—	17.57		

Die Dampfdichtebestimmung, nach der Methode von V. Meyer im Anilindampf ausgeführt, ergab die Moleculargrösse $CHBr_2Cl$.

	Berechnet für $CHBr_2Cl$	Gefunden I.	II.
D	7.22	7.43	7.31 pCt.

Die Bildung dieses einfachen Methanderivats ist soviel wir wissen erst einmal beobachtet worden und zwar von O. Jacobson und R. Neumeister[1]), die es aus Chlorobromalhydrat mittelst Kalilauge gewonnen und kurz beschrieben haben.

Der gleichen Zersetzung d. h. der Abspaltung von Chlorbromoform begegnet man wiederum, wenn der von Stenhouse durch Einwirkung von Brom auf Chloranilsäure erhaltene Körper mit Ammoniak behandelt wird.

Einwirkung von Ammoniak.

Leitet man trockenes Ammoniakgas in eine abgekühlte Lösung der Verbindung in wasserfreiem Aether, so tritt sogleich unter Erwärmung der Flüssigkeit Reaction ein, beim Verdunsten der mit Ammoniak gesättigten Lösung scheidet sich eine blättrige Krystallmasse ab und aus den letzten Mutterlaugen konnte Monochlordibrommethan isolirt werden.

Die blättrige Krystallmasse lässt sich durch Krystallisation aus siedendem Wasser leicht reinigen und fällt beim Erkalten der wässerigen, neutral reagirenden Lösung in farblosen, farrenkräuterartig aneinander gereihten Prismen mit matter Oberfläche aus; in Schwefelkohlenstoff und Benzol schwer löslich, wird sie von Aether und Chloroform leicht aufgenommen und kann besonders aus letzterem Lösungsmittel in gut ausgebildeten, kleinen, durchsichtigen, quadratischen Tafeln erhalten werden. Ihren Schmelzpunkt fanden wir bei 127°. Die Analyse der bei 80° getrockneten Substanz ergab Werthe, die für die Formel $C_2H_2Br_2ClON$ (Dibromchloracetamid)[2]) stimmen.

Berechnet für $CBr_2Cl—CONH_2$

C_2	9.54 pCt.	
H_2	0.79 »	
N	5.56 »	
Br_2	63.61	77.77 pCt.
Cl	14.11	

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
C_2	9.38	9.44	9.61	—	—	—	—	—	—	—	—
H_2	0.91	0.94	1.05	—	—	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	6.04	6.04	5.75	5.80	—	—	—	—
Br_2	—	—	—	—	—	—	—	63.81	64.18	64.48	64.34
Cl	—	—	—	—	—	—	—	14.45	14.18	13.77	13.60
								78.26	78.36	78.25	77.94.

[1]) O. Jacobson und R. Neumeister, diese Berichte XV, 601.

[2]) Nach R. Neumeister liegt der Schmelzpunkt des Dibromchloracetamids, welches dieser Forscher zuerst aus Chlordibromessigsäureäthyläther mittelst Ammoniak erhalten hat, bei 125°.

Die Analysen sind mit Material von verschiedenen Darstellungen, Analyse I mit chromsaurem Blei, Analyse II und III mit Kupferoxyd ausgeführt worden.

Das Auftreten von Chlorbromoform und Kohlensäure beim Behandeln der Stenhouse'schen Verbindung vom Schmelzpunkt 79° mit Barythydrat einerseits, andererseits der Zerfall in Chlorbromoform und Dibromchloracetamid durch Ammoniak spricht dafür, dass unser Ausgangsmaterial nichts anderes ist als das bisher noch nicht bekannte Tetrabromdichloraceton, wonach also die Einwirkung von Brom auf Chloranilsäure in analoger Weise verläuft wie diejenige von Brom auf Bromanilsäure.

Analog wie auf Perbromaceton wirkt Phenylhydrazin auch auf Tetrabromdichloraceton ein und liefert ein neutrales, bei 135—160° siedendes Oel, welches wohl nichts anderes ist als ein Gemenge von Chlor- und Brombenzol.

Mit der Untersuchung der Mutterlaugen, welche bei der Einwirkung von Brom auf Chloranilsäure und Bromanilsäure entstehen, scheint sich Stenhouse nicht weiter beschäftigt zu haben. Aus denselben haben wir neben nicht unbeträchtlichen Mengen Oxalsäure, deren Bildung durch die Analyse der freien Säure und ihres Calciumsalzes erwiesen wurde,

	Berechnet für $C_2H_2O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	26.66	26.55	26.67	pCt.
H_2	2.22	2.86	2.89	»
O_4	71.12	—	—	»

	Ber. für C_2O_4Ca	Gefunden
Ca	31.25	31.20 pCt.

Chlordibrommethan resp. Bromoform nachweisen können.

Es sind dies aber wohl nicht die einzigen, in den Mutterlaugen sich vorfindenden Producte. — Wir behalten uns vor in einer ausführlichen Mittheilung an anderer Stelle hierauf zurückzukommen.

Genf, im Juli 1887.

486. Georg Staats: Zur Kenntniss der photochromatischen Eigenschaften des Chlorsilbers.

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Fähigkeit des Chlorsilbers, die Farben des auffallenden Sonnenlichts aufzunehmen und zeitweise zu erhalten, verdient ein mehrfaches Interesse, denn zunächst liegt darin die Möglichkeit der farbigen Photographie, ferner wäre zu untersuchen, ob die Wiedergabe des auffallenden Lichts nur auf physikalischen, mit der Resonanz analogen Veränderungen beruht, oder ob mit dem Auftreten der Farben, auch für jede Farbe, eine besondere chemische Veränderung nachweisbar ist. Dies zu entscheiden kann noch nicht Zweck dieser Zeilen sein, sondern es soll hier nur ein Verfahren beschrieben werden, welches seiner Einfachheit wegen sich besonders dazu eignet, in Form des Vorlesungsversuchs die Wiedergabe der Farben zu demonstriren, und welches, weil es mit derselben Platte häufige Wiederholungen zulässt, zum Studium der ungewöhnlichen Eigenschaften des Silberchlorids sehr geeignet erscheint, denn die Methoden von Edmond Becquerel[1]) und von Poitevin[2]) sind ihrer ausserordentlichen Subtilität wegen ungleich schwerer auszuführen. W. Zenker arbeitete nach Poitevin's Methode mit Erfolg[3]). Als Vorlesungsversuch empfehle ich folgendes Verfahren: Man taucht eine gut polirte Silberplatte in eine 5 procentige Lösung von Eisenchlorid. Die Platte nimmt sofort eine schieferfarbige, einen Stich in's Violette zeigende Färbung an.

Nach etwa 10 Secunden nimmt man die Platte heraus, trocknet sie schnell mit einem Tuchlappen ab und bedeckt sie mit kirschrothem, smaragdgrünem, orangefarbigem und kornblumenblauem Glase. Im Sonnenschein erscheinen die Farben nach wenigen Minuten, und 10 Minuten genügen, bei intensivem Lichte, um die Farben deutlich sichtbar zu machen. Bei überexponirten Platten haben die Farben, und zwar das Blau besonders, einen Stich in's Braun. Die Farben lösen sich leicht in Ammoniakwasser, und die Platten werden dann mit Kreide und Wasser gereinigt. Die oben erwähnten Autoren sensibilirten durch Wärme. Erhitzt man jedoch vor der Belichtung die Platten, so tritt unterhalb des Schmelzpunktes des Chlorsilbers zuerst violette, später kupferrothe Färbung ein, wobei die Platte ihre Empfindlichkeit für gelb und grün theilweise verliert. Lösungen von Kupferchlorid sind ebenfalls anwendbar, mit Chlorwasser erhält man aber weniger homo-

---

[1]) Annales de chimie et de physique 3^me série tom 22, tom 25, 42 1849—55.

[2]) Comptes rendus 1865, tom 61, 1111.

[3]) W. Zenker, Lehrbuch der Photochromie 1868.

gene Schichten des Chlorsilbers. Das Trocknen der Platten durch Erwärmen ist dem Process sehr nachtheilig, da es die äusserst störend wirkenden Farben der dünnen Blättchen erzeugt.

Bromsilber und Jodsilber zeigten bei meinen Versuchen keine Wiedergabe der Farben.

Crone a/B., im Juli 1887.

---

487. E. H. Keiser: Ueber die Verbrennung abgewogener Mengen von Wasserstoff und über das Atomgewicht des Sauerstoffs.

(Eingegangen am 26. Juli.)

In seiner classischen Untersuchung über die Zusammensetzung des Wassers macht Dumas[1]) die folgenden Angaben:

> »De toutes les analyses, qu'un chimiste peut se proposer, celle de l'eau est celle qui comporte le plus d'incertitude. En effet, une partie d'hydrogène se combine avec 8 parties d'oxygène pour former de l'eau, et rien ne serait plus exact que l'analyse de l'eau, si l'on pouvait peser l'hydrogène et peser l'eau, qui proviendrait de sa combustion.
>
> Mais l'expérience n'est pas possible sous cette forme. Nous sommes obligés de peser l'eau formée et l'oxygène, qui a servi à la produire, pour en déduire, par différence, le poids de l'hydrogène, qui en fait partie. Ainsi une erreur de $^1/_{900}$ sur le poids de l'eau ou de $^1/_{800}$ sur le poids de l'oxygène affecte d'une quantité égale à $^1/_{90}$ ou à $^1/_{80}$ le poids de l'hydrogène. Que ces erreurs étant dans le même sens viennent à s'ajouter, et l'on aura des erreurs qui iront à $^1/_{40}$.«

Wasserstoff kann leicht gewogen werden, wenn er zuvor in metallischem Palladium occludirt wird. Dieses Metall besitzt bekanntlich die Fähigkeit, grosse Mengen von Wasserstoffgas zu absorbiren. Ein Stück metallisches Palladium von 100 g Gewicht kann leicht zwischen 0.6 und 0.7 g Wasserstoff aufnehmen, wenn man es in einem Strom dieses Gases auf 150° erhitzt. Der Palladiumwasserstoff,

---

[1]) Annales de Chimie et de Physique [3] 8, 198.

welcher sich auf diese Weise bildet, ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig und kann in einem mit reinem Wasserstoff gefüllten Gefäss ohne Veränderung aufbewahrt werden.

Wenn man den Palladiumwasserstoff erhitzt, so wird das Gas in einem langsamen und regelmässigen Strome wieder ausgetrieben. Wenn man das Gefäss, welches den Palladiumwasserstoff enthält, vor und nach dem Erhitzen wägt, so ist der Gewichtsverlust gleich dem Gewichte des ausgetriebenen Wasserstoffs. Ich habe diese Methode der Gewinnung von gewogenen Mengen von Wasserstoff angewendet, das Gas über erhitztes Kupferoxyd geleitet und das Wasser, welches durch Verbrennung bekannter Gewichtsmengen von Wasserstoff gebildet worden war, gewogen. Auf diesem Wege hoffte ich im Stande zu sein zu bestimmen, ob das Atomgewicht des Sauerstoffs 16 oder 15.96 ist. Wenn das erstere Atomgewicht das richtige ist, so sollten 0.5 g Wasserstoff 4.5000 g Wasser geben, während, wenn 15.96 der richtige Werth ist, 0.5 g Wasserstoff 4.4900 g Wasser ergeben müssten. Der Unterschied, 0.01 g, schien mir gross genug zu sein, um auf einer guten Analysenwaage mit Leichtigkeit erkannt werden zu können.

Ich will hier nicht auf eine detaillirte Beschreibung des Apparats und der Methode, welche ich anwandte, eingehen, da dieselbe später nach Abschluss meiner Untersuchung im American Chemical Journal erscheinen wird. Es genüge hier zu bemerken, dass der Wasserstoff, welcher angewendet wurde, um das Palladium zu sättigen, gänzlich gereinigt war, und dass bei dem darauf folgenden Process jede Vorsicht angewendet wurde, um Irrthümer zu vermeiden, sowie auch, dass alle nothwendigen Correctionen für in der Luft vorgenommene Wägungen ausgeführt wurden.

Die bisher erhaltenen Resultate sind die folgenden:

I.	0.65100 g	Wasserstoff	gaben	5.81777 g	Wasser.
II.	0.60517 g	»	»	5.41540 g	»
III.	0.33733 g	»	»	3.00655 g	»

oder addirt

1.5935 g Wasserstoff gaben 14.23972 g Wasser.

Das Atomgewicht des Sauerstoffs berechnet sich aus diesen Werthen zu

15.872

Es scheint sehr merkwürdig, dass die so erhaltene Zahl kleiner ist als 15.96, aber wie oben erwähnt, wurde jede Vorsichtsmaassregel angewendet, um einen Fehler zu vermeiden. Die erhaltene Zahl erinnert an den Werth 15.84, welcher sich aus den Atomgewichtsbestimmungen von Stass (Ostwald, Allgemeine Chemie I, 43) berechnet.

Meine Untersuchung ist noch nicht vollendet. Ich hoffe mir grössere Mengen metallischen Palladiums verschaffen und so grössere Quantitäten Wasserstoff wägen zu können, und mache diese vorläufige Mittheilung nur, um mir dieses Untersuchungsgebiet zu reserviren.

---

488. Wilhelm Kalmann: Ueber volumetrische Jodbestimmung.

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter diesem Titel erschien kürzlich in der Chemiker-Zeitung XI, pag. 754 eine Notiz von Theod. Salzer, worin derselbe auch meine in diesen Berichten[1]) publicirte Methode zur Titerstellung von Jodlösungen kurz bespricht.

Meine Methode beruht auf nachfolgender Reaction:

$$Na_2SO_3 + 2J + H_2O = Na_2SO_4 + 2HJ$$

und Titrirung der entstandenen Jodwasserstoffsäure mit $^1/_{10}$ normaler Lauge.

Hr. Salzer spricht die Vermuthung aus, dass, obwohl die von mir gegebenen Zahlen sehr gut untereinander stimmen, dies doch vielleicht nur daher rühre, dass ich stets im gleichen Verdünnungsgrade arbeitete, und die absolute Richtigkeit nicht erwiesen sei.

Vor Allem muss ich demgegenüber bemerken, dass ich die Bestimmungen durchaus nicht in gleichen Verdünnungsgraden durchgeführt habe, was wohl schon daraus hervorgeht, dass ich in meiner Publication ausdrücklich sage ».... von einer Natriumsulfitlösung, deren Gehalt ganz gleichgiltig ist, ...«.

Den wirklichen Gehalt der Natriumsulfitlösung an Sulfit habe ich allerdings nicht bestimmt, da derselbe bei der Titerstellung der Jodlösung ganz ohne Interesse ist. Im Nachfolgenden will ich aber den Nachweis führen, dass nicht nur in Bezug auf den Verbrauch an Lauge der Verdünnungsgrad der Flüssigkeit ganz ohne Belang ist, sofern nur die Verdünnung nicht so weit geht, dass dadurch die Erkennung des Endpunktes bei der Titrirung leidet, sondern dass auch in Bezug auf den Verbrauch an Natriumsulfitlösung der Verdünnungsgrad der Flüssigkeit ohne Einfluss ist.

---

[1]) Diese Berichte XX, 568.

Die Versuchsresultate habe ich in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Natrium-sulfit-lösung ca. normal ccm	1/10 normaler Lauge ccm	Natrium-sulfit-lösung ca. 1/2 norm. ccm	1/10 normaler Lauge ccm	Natrium-sulfit-lösung ca. 1/10 norm. ccm	1/10 normaler Lauge ccm
40 ccm Jodlösung + 0 ccm H_2O	4.1	26.4	7.6	26.4	40.7	26.4
40 ccm Jodlösung + 60 ccm H_2O	4.1	26.4	7.6	26.4	41.4	26.4
40 ccm Jodlösung + 210 ccm H_2O	4.1	26.4	7.55	26.4	42.2	26.4
40 ccm Jodlösung + 460 ccm H_2O	4.1	26.25 [1]	—	—	—	—
40 ccm Jodlösung + 0 ccm H_2O	—	—	—	—	43.5	—

Bezüglich der Resultate bei Anwendung von ca. normaler resp. halbnormaler Sulfitlösung ist nichts weiter zu bemerken, aus denselben ergiebt sich, dass der Verdünnungsgrad auf den Verbrauch von Sulfitlösung ohne Einfluss ist; anders verhält es sich aber bei den Resultaten mit ca. $^1/_{10}$ normaler Sulfitlösung, aus welchen sich gerade das Gegentheil von dem ergiebt, was zu beweisen war.

Da jedoch Sulfitlösungen bekanntlich sehr leicht oxydirbar sind und zwar umsomehr, je verdünnter dieselben, ferner bei diesen Versuchen nach jeder Titrirung die Bürette frisch gefüllt werden musste, so habe ich, um mich zu überzeugen, ob wirklich der Verdünnungsgrad Ursache der verschiedenen Resultate sei, zum Schlusse noch einmal 40 ccm Jodlösung ohne Zusatz von Wasser titrirt und abermals mehr Sulfitlösung verbraucht, woraus sich folgern lässt, dass nicht der Verdünnungsgrad Ursache des stetig steigenden Verbrauches an Sulfitlösung sei, sondern die vorschreitende Oxydation derselben.

Ich glaube hierdurch den Beweis geliefert zu haben, dass die von mir angegebene Methode zur Titerstellung von Jodlösungen auch bei sehr verschiedenen Verdünnungsgraden übereinstimmende Resultate liefert, möchte aber empfehlen, mit der Verdünnung lieber nicht zu weit zu gehen, da, wie auch Salzer bemerkt, die Bestimmung kleiner Mengen freier Säure um so schwieriger ist, je grösser die Flüssigkeitsmenge.

[1] Die Verdünnung war bereits so, dass ein genaues Erkennen des Umschlages nicht möglich war, und wurden daher weitere Versuche bei diesem Verdünnungsgrade nicht gemacht.

Es bleibt mir nun noch übrig, die wahrscheinliche Ursache der Verschiedenheit der Resultate vorstehender Untersuchungen mit jenen Salzer's aufzuklären.

Salzer fand, dass bei Einwirkung von Jod auf neutrales schwefligsaures Natrium der Grad der Verdünnung von wesentlichem Einflusse auf den Jodverbrauch ist, wovon ich mich ebenfalls zu wiederholten Malen überzeugt habe.

Meiner Meinung nach liegt der Unterschied darin, dass Salzer ein gemessenes Volumen der Sulfitlösung mit Jodlösung titrirt und daher stets Sulfit in der Flüssigkeit im Ueberschusse ist, während ich ein gemessenes Volumen der Jodlösung mit Natriumsulfitlösung bis zur Entfärbung titrire und daher nie einen Ueberschuss von Sulfit in der Flüssigkeit habe.

Geht man über den Punkt, bei welchem gerade Entfärbung eintritt, hinaus, so färbt sich schon nach Zusatz von einigen Tropfen Sulfitlösung die Flüssigkeit wieder gelblich. Diese Färbung rührt allerdings nicht von freiem Jod her, da weder mit Schwefelkohlenstoff noch mit Stärkekleister die Jodreaction eintritt, doch zeigt sie eintretende Zersetzungsprocesse an.

Hieran anschliessend möchte ich auch erwähnen, dass ziemlich starke Bisulfitlösungen, die beim Titriren mit Jodlösung keine übereinstimmenden Resultate lieferten, auch wenn mit Natriumbicarbonat versetzt war, solche sofort ergeben, wenn man umgekehrt vorgeht und ein gemessenes Volumen der Jodlösung mit der Bisulfitlösung titrirt.

Bielitz, im Juli 1887. Labor. der K. K. Staatsgewerbeschule.

---

489. René Bohn und C. Graebe: Ueber Galloflavin.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Galloflavin wurde von dem Einen von uns (René Bohn) in der B. Anilin- und Sodafabrik[1]) entdeckt und wir haben es dann unternommen, dasselbe gemeinschaftlich zu untersuchen. Dasselbe entsteht durch Oxydation der Gallussäure durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von wenig Alkali und bei niedriger Temperatur. Eigenschaften sowie Zusammensetzung zeigen, dass es von den bisher untersuchten Oxydationsproducten der Gallussäure vollkommen ver-

---

[1]) Diese Fabrik hat auf dasselbe am 20. April 1886 ein Patent eingereicht (diese Berichte XX, Referate S. 34).

schieden ist. Die Bildung des neuen Farbstoffs erfolgt besser bei Gegenwart von Kalihydrat wie von Aetznatron, ferner ist es zweckmässiger, in alkoholischer wie in wässeriger Lösung die Oxydation zu bewirken. Alkohol wirkt offenbar in der Art günstig ein, dass sich das Kaliumsalz des Galloflavins in unlöslichem Zustand ausscheidet und dadurch vor weiterer Oxydation geschützt wird. Folgende Bedingungen gaben ein gutes Resultat. 50 g Gallussäure werden in 875 ccm Alkohol (95 pCt.) und 1 L Wasser gelöst und die Flüssigkeit so stark abgekühlt, dass sie eine Temperatur von — 5 bis + 5° besitzt. Dann werden 135 ccm Kalilauge 30° B. (28 pCt.) zugegeben und während 5 Stunden Luft eingeleitet. Die Menge Kalihydrat beträgt in diesem Falle nur wenig mehr wie 2 Moleküle KOH auf 1 Molekül Gallussäure. Es scheidet sich das in verdünntem Alkohol schwerlösliche Kaliumsalz des Galloflavins aus. Dasselbe wird abfiltrirt, abgesaugt oder abgepresst in warmem Wasser gelöst und mit einer Säure versetzt. Wird vor dem Ansäuern das Salz mit Wasser bei Luftabschluss auf 90° erwärmt und dann mit Salzsäure gefüllt, so erhält man das Galloflavin in Form grünlichgelber Krystallblättchen.

Zur Analyse wurde die so erhaltene Verbindung bei Luftabschluss in verdünnter Natron- oder Kalilauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Mit einem derartigen Material wurde Analyse I. ausgeführt. Dasselbe enthielt noch Spuren von Asche. Nochmals in derselben Weise behandelt wurde die Ziffer II. erhalten. Analyse III. entspricht einem aus Anilin krystallisirten Product. Die Bestimmungen IV. und V. wurden mit einem Galloflavin ausgeführt, welches aus dem unten erwähnten Acetylderivat durch Zersetzen mit Schwefelsäure erhalten worden war und die Analyse VI. mit einem Galloflavin, zu dessen Reinigung das Kaliumsalz wiederholt umkrystallisirt wurde. Die drei letzten Proben enthielten keine Spur Asche. Das Galloflavin war stets bei 110—115° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden.

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	50.81	50.82	51.20	50.65	50.96	50.91 pCt.
H	2.34	2.47	2.67	2.24	2.36	2.27 »

Diesen Zahlen entspricht am besten die Formel $C_{13}H_6O_9$; weniger gut $C_{13}H_8O_9$ oder $C_{14}H_8O_{10}$.

	Berechnet für		
	$C_{13}H_6O_9$	$C_{13}H_8O_9$	$C_{14}H_8O_{10}$
C	50.98	50.64	50.00 pCt.
H	1.96	2.59	2.38 »

Die Frage, welche von diesen Formeln die wahrscheinlichste ist, soll weiter unter besprochen werden.

Eigenschaften des Galloflavins.

Aus der etwas erwärmten alkalischen Lösung gefällt, besteht das Galloflavin aus grünlichgelben Blättchen. Auch in Form der zum Färben benutzten Paste bildet es eine grünlichgelbe krystallinische Masse. Beim Erhitzen verkohlt dasselbe ohne zu schmelzen; es ist in Wasser sehr wenig löslich, auch in Alkohol und Aether löst es sich wenig. Ein besseres Lösungsmittel ist Eisessig und noch reichlicher löst es Anilin. In Alkalien und kohlensauren Alkalien löst es sich mit gelber Farbe. An der Luft werden diese Lösungen gelbbraun und bei längerem Stehen immer dunkler. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe; Wasser scheidet aus dieser Lösung den Farbstoff wieder unverändert aus. Fügt man etwas Salpetersäure zu der Lösung von Galloflavin in Schwefelsäure, so wird die Färbung zuerst schmutziggrün und dann roth. Es reducirt besonders in alkalischer Lösung leicht Silbernitrat und verwandelt die Orthonitrophenylpropiolsäure in Indigo.

Reductionsversuche. Um Aufschluss über die Constitution des Galloflavins zu erhalten, haben wir eine grosse Anzahl Versuche gemacht, es zu reduciren. Es ist uns aber bisher nicht gelungen, ein charakteristisches Reductionsproduct zu erhalten. Beim Glühen mit Zinkstaub trat kein Sublimat oder Destillat auf. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor entstanden schmierige Körper. Diese mit Zinkstaub destillirt lieferten ein Sublimat, aber in so geringer Menge, dass eine Untersuchung unmöglich war. Ebenso resultatlos war die Anwendung von hydroschwefliger Säure, von schwefliger Säure bei höherer Temperatur, von Zinkstaub und Natronlauge.

Galloflavinkalium. Bei der Darstellung des Galloflavins scheidet sich ein grünlich gelb gefärbtes Salz in krystallinischer Form aus. Dasselbe ist unlöslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser. Beim Kochen mit Wasser tritt eine theilweise Spaltung ein und es scheidet sich freies Galloflavin aus.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{13}H_4O_9K_2$. Zur Analyse wurde das direct erhaltene Salz angewendet, welches mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen worden war, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirte. Das Salz wurde bei 100° getrocknet.

	Berechnet	Gefunden
K	20.53	20.52 pCt.

Lackbildung. Das Galloflavin bildet ähnlich dem Alizarin mit den Oxyden von Aluminium und Chrom gefärbte unlösliche Salze und es beruht auf dieser Eigenschaft die Anwendung desselben in der Färberei. Auf Baumwolle entsteht mit Thonerde eine grünlich gelbe

Färbung, welche durch Einwirkung von Zinnsalz rein gelb wird. Der gelbe Chromlack zeichnet sich durch besondere Beständigkeit gegen Seife und Licht aus und wird wesentlich angewendet.

Acetylgalloflavin.

Erwärmt man Galloflavin mit einem Ueberschhss von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so erhält man eine Acetylverbindung, welche leichter zu krystallisiren ist, wie das Galloflavin. Sie ist in Eisessig und Chloroform sehr löslich, in Benzol ist sie beim Erwärmen ziemlich reichlich, dagegen weniger in Alkohol und Aether löslich. Aus Benzol erhält man sie in Form weisser Nadeln, die bei 230° schmelzen. In kohlensauren Alkalien ist sie unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe, verwandelt sie aber dabei in Galloflavin.

Die Analysen gaben folgende Zahlen.

C	53.41	53.29 pCt.
H	3.22	3.13 »

Die Zahlen entsprechen nun fast eben so gut einem vierfach, wie einem sechsfach acetylirten Derivat von $C_{13}H_6O_9$.

	Ber. für $C_3H_2O_9(CH_3CO)_4$	Ber. für $C_3O_9(CH_3CO)_6$
C	53.60	53.76 pCt.
H	2.95	3.23 »

Um zu entscheiden, ob vier oder sechs Acetyle eingetreten sind, haben wir Galloflavin während 15 Stunden mit einem Ueberschuss von Chloracetylchlorid auf 100—110° erwärmt. Es wurde so eine Verbindung erhalten, die in weissen Nadeln krystallisirt, bei 210—212° schmilzt, sehr wenig in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, besser in Essigäther und Eisessig löslich ist. Der Chlorgehalt zeigt, dass viermal die Gruppe $CH_2Cl.CO$ eingetreten ist.

	Ber. für $C_{13}H_2O_9(CH_2ClCO)_4$	Gefunden
C	23.2	23.03 pCt.

Es ist daher wahrscheinlich, dass auch das Acetylgalloflavin vier Acetyle enthält.

Für die Formel $C_{14}H_8O_{10}$ stimmen die Analysen obiger Acetylverbindung weniger gut; für $C_{14}H_4O_{10}(CH_3CO)_4$ ergiebt die Rechnung $C = 52.38$, $H = 3.15$.

Versuche das Acetylgalloflavin durch Glühen mit Zinkstaub zu reduciren, ergaben kein flüchtiges Product. Beim Erwärmen von Acetylgalloflavin mit Phenylhydrazin und Alkohol während längerer Zeit auf dem Wasserbad wurde neben regenerirtem Galloflavin kein charakteristisches Product erhalten.

Die analytische Untersuchung macht es für Galloflavin wahrscheinlich, dass es 13 Atome Kohlenstoff enthält. Immerhin wollen wir die Formel $C_{13}H_6O_9$ nur als wahrscheinlich hinstellen, so lange es nicht gelungen ist, das Galloflavin in ein einfacheres Derivat zu verwandeln oder aus einer Verbindung zu erhalten, die zweifellos dreizehn Atome Kohlenstoff enthält. Doch glauben wir darauf hinweisen zu dürfen, dass das Galloflavin sich vielleicht wie das Euxanthon von dem Diphenylenketonoxyd [1]) herleitet. Hierfür würde die ähnliche Färbung der Salze sprechen. Euxanthon liefert bekanntlich beim Erhitzen mit Zinkstaub nur eine sehr geringe Ausbeute an Diphenylenmethanoxyd. Es ist daher nicht auffallend, dass das an Sauerstoff so reiche Galloflavin beim Erhitzen mit Zinkstaub kein Destillat liefert. Eine weitere Frage, die auch noch definitiv zu beantworten ist, betrifft die Zahl der Hydroxyle. Obwohl sich, wie gezeigt, bisher nur ein Tetraacetylderivat erhalten liess, so ist doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sechs Hydroxylgruppen vorliegen. Aus der Euxanthonsäure hatten Graebe und Feer durch Chloracetyl eine Diacetyleuxanthonsäure erhalten und erst beim Erhitzen der Euxanthonsäure mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron, auf 170—180° bildet sich nach Beobachtungen von Herrn de Blonay Tetraacetyleuxanthonsäure. Bei ähnlichen Versuchen mit Galloflavin trat aber Verkohlung ein.

Bei der analytischen Bearbeitung des Galloflavins sind wir auf's Beste von Hrn. Dr. Schudel unterstützt worden.

---

[1]) Im Anschluss an die Mittheilung von Feer und mir über die Euxanthongruppe (diese Berichte XIX, 2607) führe ich hier an, dass ich die Versuche von Richter über Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf orthophenylbenzoësaures Natron wiederholt habe. Ich erhielt dabei fast quantitativ Diphenylenketon und kein Diphenylenketonoxyd. Die einzige Bildungsweise des letzteren, welche schwer mit der Ketonformel in Einklang zu bringen war, ist daher aus der Literatur zu streichen.

Graebe.

490. Olga Wohlbrück: Ueber die Einwirkung von Natrium auf höher moleculare Fettsäureäther.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Im Anschluss an eine in diesen Berichten[1]) veröffentlichte Arbeit, durch welche das Einwirkungsproduct von Natrium auf Propionsäureäther als Methylpropionylessigäther erkannt worden ist[2]), wurden höher moleculare Fettsäureäther ebenfalls der Einwirkung von Natrium unterworfen. Da diese Reactionen sicher insofern analog der Einwirkung des Natriums auf den Propionsäureäther verlaufen, als in allen Fällen in den intermediär entstehenden Natriumderivaten der Fettsäureester das Metall an das dem Carbäthoxyl benachbarte α-Kohlenstoffatom gebunden sein wird, so wird sich durch die

Einwirkung von Natrium auf Normalbuttersäureäther

nicht Butyrobuttersäureäther, sondern Aethylbutyrylessigäther

$$C_3H_7 . CO . CH(C_2H_5) . COOC_2H_5 \text{ bilden:}$$
$$C_2H_5 . CH_2 . CO_2C_2H_5 + C_2H_5 . CHNa . CO_2C_2H_5$$
$$= C_2H_5ONa + C_2H_5 . CH_2 . CO . CH(C_2H_5) . CO_2C_2H_5.$$

Das bereits begonnene Studium dieser Reaction, welche indess im Vergleich mit denjenigen anderer Fettsäureester nicht sehr glatt zu verlaufen scheint und daher zurückgestellt wurde, wird in Rücksicht auf eine Notiz des Hrn. Geuther, zufolge deren auch in seinem Laboratorium das betreffende Thema bearbeitet werde, vollständig fallen gelassen.

1. Die Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäureäther

war indess bereits etwas eingehender untersucht worden. Dieselbe zeichnet sich vor der dieses Metalles auf Essig- oder Propionsäureäther durch ihren ausserordentlich heftigen Verlauf aus; während man bei diesen letzteren Aethern durch anhaltendes Erhitzen die Reaction unterstützen und beenden muss, ist im vorliegenden Falle

---

[1]) Diese Berichte XX, 1320.

[2]) Veranlasst durch unsere Publikation leitet Geuther (Ann. Chem. Pharm. 239, 386) aus der vor zwei Jahren bereits ausgeführten Arbeit von Israel, beziehentlich aus der Thatsache, dass der Aethylpropiopropionsäureäther in α-Aethyl- und nicht in β-Aethylpropionsäure überführbar ist, jetzt ebenfalls einen Beweis für die Richtigkeit unserer Auffassung ab. Da hiernach indessen vorausgesetzt wird, dass nicht nur Acetessigäther und Propiopropionsäureäther in der hydroxylhaltigen Form existiren, sondern dass sogar deren Alkylderivate ätherartige Verbindungen und nicht echte Homologe seien, so werden alle diejenigen, welche sich von der Unanfechtbarkeit dieser Voraussetzungen nicht überzeugen können, auch dieser Folgerung keine absolute Beweiskraft beizumessen vermögen. A. Hantzsch.

umgekehrt sehr gut zu kühlen, soll nicht die Temperatur bisweilen bis zum Siedepunkte des Isobuttersäureäthers steigen und die Masse durch Ueberhitzung bräunlich gefärbt werden. Auch hat sich die berechnete Menge des granulirten Natriums in kurzer Zeit gelöst und zwar, bemerkenswerther Weise, ohne starke Wasserstoffentwicklung. Am besten werden in 100 g Isobuttersäureäther, mit der gleichen Gewichtsmenge absoluten Aethers verdünnt, die berechnete Menge (30 g) Natrium eingetragen und die auch so anfänglich immer noch sehr heftige Reaction zuerst durch Abkühlung gemässigt, schliesslich aber durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Wird die entstandene gelatinöse Natriumverbindung, nach Analogie der Gewinnung des Acetessigäthers, in verdünnte Essigsäure eingetragen und nach dem Trocknen rectificirt, so kann man kaum ein einheitliches Product von constantem Siedepunkt erhalten. Besser gelingt dies, wenn man vorher die in nicht unbeträchtlicher Menge entstandenen sauren Einwirkungsproducte von den neutralen Aethern trennt. Die ursprüngliche, noch mit Aether verdünnte Reactionsmasse wird nicht in Essigsäure, sondern in Wasser eingetragen, das oben schwimmende Oel durch Waschen mit verdünnter Natronlauge gereinigt, getrocknet uud rectificirt; alsdann erhält man neben einem Verlauf von unverändertem Isobuttersäureäther und einem ziemlich bedeutenden Nachlauf eine bei 180—200° übergehende Fraction, aus welcher durch wiederholtes Fractioniren schliesslich das erwartete normale Product gewonnen wird.

Der Dimethylisobutyrylessigäther

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ \quad CH . CO . C(CH_3)_2 . COOC_2H_5 \\ CH_3 \nearrow \end{matrix}$$

ist eine bei 186—189° unter 716 mm Druck siedende, citronengelbe Flüssigkeit von stark aromatischem Geruch.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$		Gefunden
C	64.50	64.70 pCt.
H	9.67	9.94 »

Analog dem am Propiopropionsäureäther nachgewiesenen Verlaufe derartiger Reactionen ist durch die Bildung dieses Körpers aus Isobuttersäureäther und dessen Natriumverbindung: $(CH_3)_2 . CH . COOC_2H_5 + (CH_3)_2 . CNa . COOC_2H_5 = C_2H_5ONa + (CH_3)_2 . CH . CO . C(CH_3)_2 . COOC_2H_5$ die Constitution desselben als eines Homologen des Dimethylacetessigäthers bestimmt. In Uebereinstimmung hiermit enthält er zwischen Carbonyl und Carboxyl kein freies Wasserstoffatom mehr und ist demnach in Alkalien unlöslich, wie er sich überhaupt durch eine grosse Indifferenz auszeichnet.

Die in Alkali lösliche Partie der Einwirkungsproducte von Natrium auf Isobuttersäureäther enthält eine

Oxycaprylsäure, $C_7H_{14}(OH)COOH$, welche auch als directes Reductionsproduct des Dimethylisobutyrylessigäthers zu gewinnen und daher ihrer Constitution nach bestimmt ist als

α-Dimethyl-β-Oxyisocapronsäure,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle CH.CH(OH).C(CH_3)_2.COOH.$$

Aus der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether extrahirt, hinterblieb die rohe Säure als zähes Oel, welches zur Reinigung mit Wasserdampf bis zum Verschwinden der sauren Reaction destillirt und sodann durch Behandeln mit überschüssigem Barythydrat, Kohlensäure u. s. w. in ihr Barytsalz übergeführt wurde. Dasselbe bildete leicht lösliche, mikroskopische Blättchen, und entsprach annähernd der Formel $(C_8H_{15}O_3)_2Ba + 3H_2O$: (Berechnet für $3H_2O$: 10.6 pCt., gefunden bei 110°: 10.7 pCt.; berechnet für wasserfreies Salz: Ba 30.4 pCt., gefunden 29.3 pCt.) Das zugehörige Silbersalz schwärzte sich an der Luft und gab beim Erhitzen unter Wasser einen Silberspiegel, eine Thatsache, welche gleichfalls für das Vorhandensein einer Oxysäure sprach; Schwefelsäure lieferte die in prismatischen Formen erstarrende freie Säure, welche indess, wie schon oben kurz bemerkt, bequemer erhalten wird durch

Reduction des Dimethylisobutyrylessigäthers.

Durch Natriumamalgam wird der Aether allerdings, wohl in Folge seiner Unlöslichkeit in Alkali, kaum angegriffen, dagegen in alkoholischer Verdünnung durch metallisches Natrium ziemlich rasch reducirt. Man lässt das Metall solange wirken, bis durch Zusatz von Wasser in einer Probe nur noch eine geringe Fällung hervorgerufen wird, verdampft hierauf den Alkohol, entfernt den nicht reducirten Ester durch Ausschütteln mit Aether, säuert die alkalische Lösung mit Schwefelsäure an, und destillirt mit Wasserdämpfen. Man erhält hierbei die Säure theils in wässriger Lösung, theils in Gestalt feiner Nadeln in derselben schwimmend. Zur weiteren Reinigung wird das gesammte Destillat wie üblich in das Barytsalz verwandelt, und aus diesem die Säure wieder abgeschieden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dieselbe rein in Gestalt glänzender Prismen vom Schmelzpunkt 108°, welche sich leicht in Aether, merklich auch in Wasser auflösen, und mit Wasserdämpfen nicht unerheblich flüchtig sind. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz liess sie als die erwartete Oxycaprylsäure erkennen:

Ber. für $C_8H_{16}O_3$		Gefunden
C	60.0	59.7 pCt.
H	10.0	10.7 »

Durch die Behandlung des Isobuttersäureäthers mit Natrium entsteht also als Hauptproduct, analog der Bildung des Acetessigäthers Dimethylisobutyrylessigäther, daneben aber auch noch, durch Reduction des letzteren, eine β-Oxysäure, die der ebenfalls aus Acetessigäther erhaltenen, jedoch nicht unter den directen Einwirkungsproducten des Metalles auf Essigäther aufgefundenen β-Oxybuttersäure entspricht. Der Wasserstoff wird also beim letzteren Processe frei, bei dem hier vorliegenden aber theilweise zu Reductionszwecken verwendet.

Die anderen, verhältnissmässig in geringer Menge auftretenden Producte sind mit Rücksicht auf die angekündigte Mittheilung von Geuther nicht weiter untersucht worden.

2. Einwirkung von Natrium auf Isovaleriansäureäther.

Ueber diese Reaction hat bereits Greiner[1]) vor mehr als 20 Jahren einige Mittheilungen gemacht und als Producte derselben aufgeführt:

a) In dem durch Wasser abgeschiedenen Oel: Eine unbenannte Flüssigkeit $(C_{10}H_{17})_2O$ vom Siedepunkt 180—190°; sogen. Aethylamyläthervaleral $C_{12}H_{26}O_2$ vom Siedepunkt 200—210°; einen in Nadeln krystallisirenden Körper $C_{22}H_{48}O_5$(?) vom Schmelzpunkt ca. 65° und dem ungefähren Siedepunkt von 230°, endlich wieder ein Oel $C_{10}H_{18}O$ vom Siedepunkt 250—300°.

b) In der wässrigen Lösung: Die feste sogen. »Divalerylen-Divaleriansäure« $C_{20}H_{34}O_3$ und die zähflüssige »Aethyldivaleriansäure« $C_{12}H_{22}O_3$.

Es lag nahe, im Anschlusse an die Versuche über das Verhalten der Propionsäure und Isobuttersäureäthers auch dasjenige des Valeriansäureäthers nochmals zu studiren, da es nach unsern jetzigen Kenntnissen über den Vorgang der Einwirkung von Natrium auf Fettsäureäther vielleicht möglich sein würde, die Natur dieser scheinbar sehr zahlreichen und nach Greiner's Angaben sehr complicirten Producte aufzuklären. Anfänglich wurden nach Greiner's Vorschrift 100 g Isovaleriansäureäther, mit der gleichen Gewichtsmenge trocknen Aethers gemischt, der Einwirkung von 19 g Natrium, (der einem Atom Natrium auf 1 Molekül Aether entsprechenden Menge) ausgesetzt, wobei die Reaction ganz ähnlich der des Isobuttersäureäthers verlief; das Natrium löste sich nach kurzer Zeit bereits vollständig im Aether auf unter Bildung eines rothgefärbten Salzes. Da jedoch bei diesen Mengenverhältnissen bei der unter zu beschreibenden Verarbeitung stets noch reichliche Mengen unveränderten Valeriansäureäthers und nur verhältnissmässig wenig höher siedende Producte nachzuweisen sind, so

[1]) Zeitschr. für Chemie 1866, 461.

verdoppelt man zweckmässig die Menge des Natriums. 38 g Natrium lösen sich in 100 g mit trocknem Aether verdünnten Isovaleriansäureäthers noch mit ziemlicher Leichtigkeit, wenn die Reaction schliesslich durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt wird. Die Anwendung dieses Ueberschusses von Natrium wird sich später durch die auch hier nachgewiesene Entstehung einer Oxysäure erklären, die aus dem primären Einwirkungsproducte durch Reduction mittelst Natrium gebildet wird.

Durch Eintragen des Reactionsproductes in Wasser und Waschen mit verdünnter Natronlauge wird auch hier eine ätherische Schicht **A** von der wässerig-alkalischen Lösung **B** abgeschieden. Nach dem Trocknen liefert das Product A bei der ersten Destillation neben einem geringen, vorzugsweise aus unverändertem Isovaleriansäureäther bestehenden Vorlaufe eine ziemlich bedeutende Menge einer zwischen 200—210° siedenden, und einer zwischen 230—260° siedenden Fraction. Die erstere ergiebt bei der zweiten Destillation das normale Reactionsproduct, den erwarteten

»Valerovaleriansäureäther«-Isopropylisovalerylessigäther,

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH_2.CO.CH\left(CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)COOC_2H_5$$

als eine bei 204—207° unter 722 mm Druck siedende hellgelbe Flüssigkeit von aromatischem, an Valeriansäureäther erinnernden Geruch.

Ber. für $C_{12}H_{22}O_3$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	67.3	67.6	67.5 pCt.
H	10.3	10.9	10.8 »

Da dieser Aether genau wie der Methylpropionylessigäther entstanden ist, so enthält er wie dieser zwischen Carbonyl- und Carboxyl ein saures Wasserstoffatom; trotzdem löst er sich in Alkalien kaum auf, wahrscheinlich in Folge des hohen Moleculargewichtes, welches die saure Natur des Esters herabmindern wird; selbst nach mehrtägigem Stehen mit alkoholischem Kali fällt er nach Zusatz von Wasser zum Theil noch unverändert heraus. Ueberhaupt ist der Isopropylisovalerylessigäther durch grosse chemische Indifferenz ausgezeichnet; er liefert zwar, wie es scheint, überall die gleichen Reactionen wie der Methylpropionylessigäther (Propiopropionsäureäther), jedoch nur in unvollständiger Weise und nach langer Dauer der Einwirkung. Durch Behandeln mit Brom bei Gegenwart von Wasser und Zerlegen des Bromderivates mittelst festem Aetzkali und wenig Alkohol, wurde eine geringe Menge einer in Blättchen krystallisirenden, bei 185—187° schmelzenden, bromfreien Säure erhalten, die ihrer Entstehung nach nur ein Homologes der Tetrinsäure von der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ (eine »Noninsäure«) sein kann, aber wegen Materialmangels nicht analysirt werden konnte.

Wird Isopropylisovalerylessigäther nach der Vorschrift von V. Meyer zur Darstellung von Isonitrosoketonen aus alkylirten Acetessigäthern mit salpetriger Säure behandelt, so erhält man als Einwirkungsproduct eine von Krystallen durchsetzte zähe Flüssigkeit, die möglicherweise das erwartete Nitrosoketon vorstellt, von deren näherer Untersuchung jedoch gleichfalls der geringen Ausbeute wegen abgesehen werden musste.

Wie oben bemerkt, erhielt auch Greiner bereits eine zwischen 200—210° siedende Fraction, welche ohne weiteres analysirt der Formel $C_{12}H_{26}O_2$ entsprechen sollte. Es steht indess ausser Zweifel, dass dieselbe trotz des abweichenden Analysenergebnisses mit dem Isopropylisovalerylessigäther identisch gewesen ist, und dass die Differenz in den Procentzahlen beider Körper lediglich auf Unreinheit des ersteren zurückzuführen ist, für welche auch der innerhalb von zehn Graden liegende Siedepunkt des von ihm analysirten Productes spricht.

Die höheren Fractionen spalteten bei jeder erneuten Destillation etwas Wasser ab; im Vacuum destillirt, um eine etwaige Zersetzung zu verhüten, hinterliessen sie einen von feinen Nadeln durchsetzten Rückstand, welcher an der Luft jedoch so rasch zerfloss, dass die Krystalle nicht isolirt werden konnten. Sie sind wahrscheinlich identisch mit dem bereits von Greiner beobachteten, aber ebenfalls nicht näher untersuchten Körper vom Schmelzpunkt ca. 65°.

Die am höchsten siedenden Antheile (230—260°) der in Alkali unlöslichen Producte ergaben durch weitere fractionirte Destillation keine Annäherung an einen constanten Siedepunkt.

In der wässrig-alkalischen Lösung B, welche durch Eintragen des ursprünglichen Reactionsproductes in verdünntes Alkali erhalten worden war, hätte sich die von Greiner beschriebene »Divalerylendivaleriansäure« befinden sollen. Mit Schwefelsäure angesäuert, ergab sie nach dem Ausschütteln mit Aether und Abdunsten desselben ein Oel von starkem, an Valeriansäure erinnernden Geruch, welches jedoch selbst nach tagelangem Stehen im Vacuum nur sehr unvollständig und nicht nach Greiner's Angaben in schwerspathähnlichen Krystallen, sondern in langen, sehr feinen, seideglänzenden Nadeln erstarrte. Viel schneller ging die Krystallisation vor sich nach dem Eingiessen des zuletzt erwähnten Oeles in Wasser, wobei sich jedoch ein beträchtlicher Theil der Säure löste und erst durch Abdunsten im Vacuum über Schwefelsäure wieder in weichen, seideglänzenden Nadeln erhalten wurde. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigte die Säure einen constanten Schmelzpunkt von 120°, während Greiner den seiner Divalerylendivaleriansäure zu 125.5—128.5° angiebt. Auch in den übrigen Eigenschaften stimmte sie mit dieser lezteren keineswegs überein.

säureäther« nachgewiesen, in allen Fällen β-Ketonsäureäther; dieselben sind entweder Homologe der Monalkyl-Acetessigäther (wie der »Propiopropionsäureäther« als Methylpropionylessigäther und der »Valerovaleriansäureäther« als Isopropylisovalerylessigäther) oder Homologe der Dialkylacetessigäther (wie der Dimethylisobutyrylessigäther). Dabei findet aber bei den höher molekularen Estern noch eine Nebenreaction statt, indem der bei Anwendung von Essigäther und auch noch von Propionsäure freiwerdende Wasserstoff hier zum Theil zur Bildung von β-Oxysäuren aus den primär entstehenden β-Ketonsäureäthern verwendet wird.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

---

491. Walther Hempel: Ueber eine Gasbürette, welche unabhängig ist von Temperatur- und Druckschwankungen der Atmosphäre.

(Eingegangen am 30. Juli.)

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich einen Apparat beschrieben, welcher Gasmessungen gestattet, die nicht beeinflusst werden durch die Schwankungen des Druckes und der Temperatur der Luft des Arbeitsraumes. Es wird dies ermöglicht, indem der Apparat mit einem mit Wasserdampf gesättigten luftleeren Raum in Verbindung steht. Es ist früher von Williamson, J. W. Russel, Gibbs und Cl. Winckler vorgeschlagen worden, die Berechnungen der Volume von bei verschiedenen Drucken und Temperaturen gemessenen Gasen zu umgehen, indem man dieselben mit einem feucht gehaltenen, in einem Eudiometer abgeschlossenen Luftvolum vergleicht. Dieser Gedanke ist in sehr sinnreicher Weise später von Pettersson[2]) bei einem Apparat verwerthet worden, welcher gestattet, sehr genaue Messungen vorzunehmen, die nicht beeinflusst werden vom Wechsel des Druckes und der Temperatur der umgebenden Atmosphäre.

Es wird dies erreicht, indem der Gasmessraum durch ein sogenanntes Differentialmanometer mit einem eingeschlossenen Luftvolumen in Verbindung steht.

Es ist kein Zweifel, dass der Apparat ein schnelles und sehr genaues Arbeiten gestattet, für die gewöhnlichen Gasanalysen ist er aber

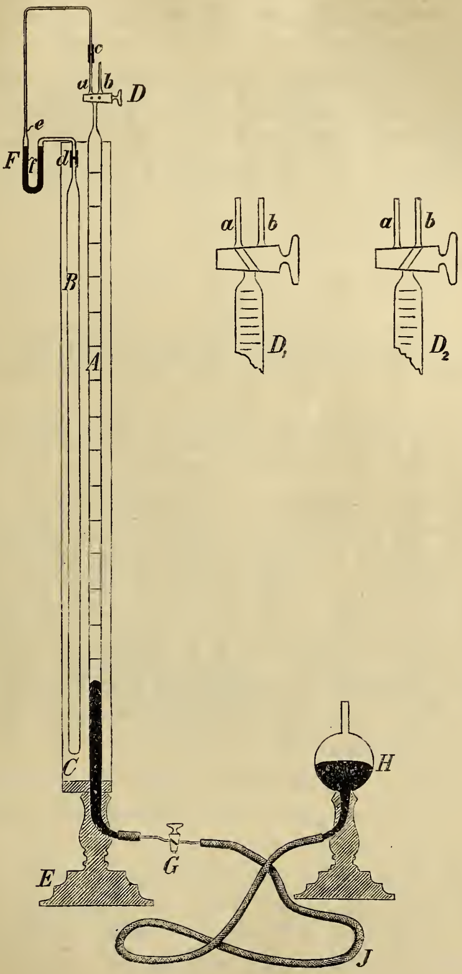
---

[1]) Diese Berichte XVIII, 267.

[2]) Zeitschrift für analytische Chemie Bd. 25, S. 467. Diese Berichte XX, S. 2129.

zu zerbrechlich, da an demselben sehr viele Glasröhren und nicht weniger als neun Glashähne angebracht sind.

Ich habe versucht das gleiche Prinzip auf die gebräuchlichen Gasbüretten anzuwenden und einen möglichst einfachen Apparat herzustellen unter Benutzung der von Greiner und Friedrichs erfundenen



schief gebohrten Dreiweghähne. In Fig. 1 ist eine solche »Gasbürette mit Temperatur- und Barometercorrection« dargestellt. *A* ist eine gewöhnliche in 100 ccm eingetheilte Gasbürette, welche in einem schweren, gusseisernen Fuss *E* befestigt ist. Die Bürette ist oben

durch einen Greiner-Friedrichs'schen Glashahn geschlossen, welcher in zwei Capillarröhrchen *a* und *b* ausmündet. Mittelst zweier kurzen Stücke Gummischlauch steht die Bürette mit dem Manometer *F* und dem Correctionsrohr *B* in Verbindung. Das Correctionsrohr ist ein einfaches Glasrohr, welches unten zugeschmolzen ist und bei *d* durch ein Stück Gummischlauch mit dem Manometer *F* communicirt.

Bürette und Correctionsrohr stecken in dem weiten, mit Wasser gefüllten Glasmantelrohr *C*.

Das Rohr *C* ist oben offen und unten durch einen ein Mal durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Das Manometerrohr *F* ist in seinem U-förmigen Theil etwa 6 mm weit, von *e* bis *c* ist es capillar, wenn man Quecksilber als Sperrflüssigkeit anwendet, benutzt man Wasser, so ist dieser Theil 3 mm weit. Die Bürette steht durch Gummischläuche in Verbindung mit dem Hahn *G* und der Niveaukugel *H*.

Als Sperrflüssigkeit dient entweder Quecksilber oder mit den zu untersuchenden Gasen gesättigtes Wasser. Werden die Gase feucht gemessen, was im Allgemeinen das Zweckmässigere ist, so bringt man in das Correctionsrohr *B* einen Tropfen Wasser.

Vor Ingebrauchnahme des Apparates muss man ein für alle Mal ermitteln, wie gross der Raum zwischen *f* und *c* im Manometerrohr ist.

Es geschieht dies, indem man ein beliebiges Gasvolumen in die Bürette einsaugt und dann den Dreiweghahn in die Stellung D_1 bringt, so dass die Bürette mit dem Manometer communicirt, durch Heben oder Senken der Niveaukugel kann man dann leicht das eingeschlossene Gas auf den Druck des im Correctionsrohr *B* befindlichen Gases bringen. Es ist dies erreicht, wenn die Flüssigkeit im U-förmigen Theil des Manometerrohres *F* in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Hierauf schliesst man den Hahn *G* und liest nun an der Scala die Grösse des Gasvolumens ab.

Oeffnet man dann wieder *G* und senkt die Niveaukugel *H*, so kann man leicht die Flüssigkeit im Manometerrohr bis nach *c* saugen; schliesst man dann den Hahn *D* und liest nun wieder die Grösse des Gasvolumens an der Scala ab, nachdem man vorher durch Heben der Niveaukugel das Gas anf den Druck der umgebenden Atmosphäre gebracht hat, so giebt die Differenz der beiden Ablesungen an, wie gross das fragliche Gasvolumen ist, welches sich zwischen *f* und *e* im Manometerrohr befindet. Dabei ist vorausgesetzt, dass das in *B* eingeschlossene Luftvolumen den zur Zeit herrschenden äusseren Druck hat, was leicht genug erreicht werden kann, da man anderenfalls nur das Manometerrohr bei *d* aus dem Gummischlauch zu ziehen braucht, um etwaige Druckdifferenzen auszugleichen.

Uebrigens kommen bei dieser Messung ganz geringe Druckverschiedenheiten nicht in Frage, da das Gasvolumen an sich sehr klein ist.

Ist diese constante Grösse ermittelt, so verfährt man bei Gasmessungen folgendermaassen: Man füllt zunächst durch Heben der Niveaukugel die Bürette ganz mit Absperrflüssigkeit, verbindet dann das Instrument durch ein Capillarrohr mit dem Raum, welcher das zu untersuchende Gas enthält, und saugt dasselbe ein. Der Dreiweghahn muss dabei die Stellung D_2 haben, sodass das Gas in die Röhre *b* eintritt. Zum Zweck der Messung bringt man den Hahn in die Stellung D_1. Es wird hierauf durch entsprechendes Heben oder Senken der Niveaukugel die Flüssigkeit im Manometerrohr in beiden Schenkeln des U-förmigen Theiles gleich hoch eingestellt, der Hahn *G* geschlossen und dann das Gasvolumen abgelesen. Das wirkliche Gasvolumen ist gleich dem Abgelesenen plus dem Correctionswerth. Nach der Messung saugt man das Gas aus dem Manometerrohr in die Bürette zurück.

Die Absorptionen werden in Gaspipetten[1]) vorgenommen, welche mittelst Capillarröhren mit dem Rohre *b* in Verbindung gebracht werden.

Obgleich der Apparat auch aus einem Stück geblasen werden könnte, so ist es doch zweckmässiger bei *c* und *d* Gummiverbindungen anzubringen, da er anderenfalls zu zerbrechlich sein würde. Da die Gummiverbindungen ganz kurz sind und die Gase nur bei den Messungen damit in Berührung kommen, so erwächst selbst bei sehr genauen Analysen dadurch kein Fehler.

Die schief gebohrten Greiner-Friedrichs'schen Glashähne haben den grossen Vortheil, dass ein Undichtwerden durch Rillenbildung, welches bei den gewöhnlichen Glashähnen häufig die Ursache von Undichtheiten wird, ganz ausgeschlossen ist.

Oscar Leuner, Mechaniker des Polytechnikums in Dresden, hat die Ausführung der Instrumente übernommen.

Dresden, im Juli 1887.

---

[1]) Walther Hempel, Neue Methoden zu Analyse der Gase.

durch einen Greiner-Friedrichs'schen Glashahn geschlossen, welcher in zwei Capillarröhrchen *a* und *b* ausmündet. Mittelst zweier kurzen Stücke Gummischlauch steht die Bürette mit dem Manometer *F* und dem Correctionsrohr *B* in Verbindung. Das Correctionsrohr ist ein einfaches Glasrohr, welches unten zugeschmolzen ist und bei *d* durch ein Stück Gummischlauch mit dem Manometer *F* communicirt.

Bürette und Correctionsrohr stecken in dem weiten, mit Wasser gefüllten Glasmantelrohr *C*.

Das Rohr *C* ist oben offen und unten durch einen ein Mal durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Das Manometerrohr *F* ist in seinem U-förmigen Theil etwa 6 mm weit, von *e* bis *c* ist es capillar, wenn man Quecksilber als Sperrflüssigkeit anwendet, benutzt man Wasser, so ist dieser Theil 3 mm weit. Die Bürette steht durch Gummischläuche in Verbindung mit dem Hahn *G* und der Niveaukugel *H*.

Als Sperrflüssigkeit dient entweder Quecksilber oder mit den zu untersuchenden Gasen gesättigtes Wasser. Werden die Gase feucht gemessen, was im Allgemeinen das Zweckmässigere ist, so bringt man in das Correctionsrohr *B* einen Tropfen Wasser.

Vor Ingebrauchnahme des Apparates muss man ein für alle Mal ermitteln, wie gross der Raum zwischen *f* und *c* im Manometerrohr ist.

Es geschieht dies, indem man ein beliebiges Gasvolumen in die Bürette einsaugt und dann den Dreiweghahn in die Stellung D_1 bringt, so dass die Bürette mit dem Manometer communicirt, durch Heben oder Senken der Niveaukugel kann man dann leicht das eingeschlossene Gas auf den Druck des im Correctionsrohr *B* befindlichen Gases bringen. Es ist dies erreicht, wenn die Flüssigkeit im U-förmigen Theil des Manometerrohres *F* in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Hierauf schliesst man den Hahn *G* und liest nun an der Scala die Grösse des Gasvolumens ab.

Oeffnet man dann wieder *G* und senkt die Niveaukugel *H*, so kann man leicht die Flüssigkeit im Manometerrohr bis nach *c* saugen; schliesst man dann den Hahn *D* und liest nun wieder die Grösse des Gasvolumens an der Scala ab, nachdem man vorher durch Heben der Niveaukugel das Gas anf den Druck der umgebenden Atmosphäre gebracht hat, so giebt die Differenz der beiden Ablesungen an, wie gross das fragliche Gasvolumen ist, welches sich zwischen *f* und *e* im Manometerrohr befindet. Dabei ist vorausgesetzt, dass das in *B* eingeschlossene Luftvolumen den zur Zeit herrschenden äusseren Druck hat, was leicht genug erreicht werden kann, da man anderenfalls nur das Manometerrohr bei *d* aus dem Gummischlauch zu ziehen braucht, um etwaige Druckdifferenzen auszugleichen.

Uebrigens kommen bei dieser Messung ganz geringe Druckverschiedenheiten nicht in Frage, da das Gasvolumen an sich sehr klein ist.

Ist diese constante Grösse ermittelt, so verfährt man bei Gasmessungen folgendermaassen: Man füllt zunächst durch Heben der Niveaukugel die Bürette ganz mit Absperrflüssigkeit, verbindet dann das Instrument durch ein Capillarrohr mit dem Raum, welcher das zu untersuchende Gas enthält, und saugt dasselbe ein. Der Dreiweghahn muss dabei die Stellung D_2 haben, sodass das Gas in die Röhre b eintritt. Zum Zweck der Messung bringt man den Hahn in die Stellung D_1. Es wird hierauf durch entsprechendes Heben oder Senken der Niveaukugel die Flüssigkeit im Manometerrohr in beiden Schenkeln des U-förmigen Theiles gleich hoch eingestellt, der Hahn G geschlossen und dann das Gasvolumen abgelesen. Das wirkliche Gasvolumen ist gleich dem Abgelesenen plus dem Correctionswerth. Nach der Messung saugt man das Gas aus dem Manometerrohr in die Bürette zurück.

Die Absorptionen werden in Gaspipetten[1]) vorgenommen, welche mittelst Capillarröhren mit dem Rohre b in Verbindung gebracht werden.

Obgleich der Apparat auch aus einem Stück geblasen werden könnte, so ist es doch zweckmässiger bei c und d Gummiverbindungen anzubringen, da er anderenfalls zu zerbrechlich sein würde. Da die Gummiverbindungen ganz kurz sind und die Gase nur bei den Messungen damit in Berührung kommen, so erwächst selbst bei sehr genauen Analysen dadurch kein Fehler.

Die schief gebohrten Greiner-Friedrichs'schen Glashähne haben den grossen Vortheil, dass ein Undichtwerden durch Rillenbildung, welches bei den gewöhnlichen Glashähnen häufig die Ursache von Undichtheiten wird, ganz ausgeschlossen ist.

Oscar Leuner, Mechaniker des Polytechnikums in Dresden, hat die Ausführung der Instrumente übernommen.

Dresden, im Juli 1887.

---

[1]) Walther Hempel, Neue Methoden zu Analyse der Gase.

492. Walther Hempel: Ueber eine Fehlerquelle bei Gasanalysen.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Im Mai 1885 machte mich Hr. Karl Markel, Chemiker in der Ammoniaksodafabrik in Winnington in England, darauf aufmerksam, dass zuweilen bei Absorptionen des Kohlenoxydgases mit Kupferchlorür das Gasvolumen sich nicht vermindere, sondern im Gegentheil ganz bedeutend vermehre. Zum Beleg theilte er mir eine Anzahl von Analysen von Generatorgasen mit. Da bei keiner der fraglichen Analysen die schweren Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure oder einem anderen Reagenz bestimmt worden waren, so vermuthete ich, dass die Unregelmässigkeiten durch dieselben veranlasst sein möchten. Versuche haben dies vollständig bestätigt. Ich habe früher gezeigt, dass Kupferchlorür ein Absorptionsmittel für Aethylengas ist, dass man deshalb bei Gasanalysen stets die schweren Kohlenwasserstoffe entfernen muss, ehe man mit Kupferchlorür Kohlenoxyd absorbirt. Directe Versuche haben nun gelehrt, dass dies auch nöthig ist, selbst wenn die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe für den Zweck der Analyse ohne Belang ist. Absorbirt man nämlich Aethylen mit Kupferchlorür und verwendet man dann dieselbe Lösung zur Absorption von Kohlenoxyd, so wird eine gewisse Quantität von Aethylen aus dem Kupferchlorür frei gemacht, so dass die Resultate der Analyse dann natürlich falsch sind. Verwendet man dieselbe Kupferchlorürlösung zu einer grossen Anzahl von Absorptionen, so kann der Fall eintreten, dass das Gasvolumen durch freiwerdendes Aethylen bei der Kohlenoxydgasabsorption sich nicht vermindert, sondern vermehrt.

Aus dieser Beobachtung folgt, dass man bei allen Gasen, die nicht nur Spuren von schweren Kohlenwasserstoffen enthalten, dieselben erst entfernen muss, ehe man Kupferchlorür zur Absorption des Kohlenoxydes benutzt.

Dresden, im Juli 1887.

493. A. Pinner und J. Lifschütz: Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf die beiden Chloralcyanhydrine.

(Vorgetragen von Hrn. Pinner in der Sitzung vom 27. Juni.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns[1]) in der Absicht, die Harnsäure synthetisch darzustellen, Harnstoff auf Trichlormilchsäure einwirken lassen und gezeigt, dass hierbei ebenso wie bei der Einwirkung von Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Trichlormilchsäure dieselben Verbindungen entstehen, welche mit Hülfe dieser Stickstoffverbindungen aus Glyoxal gewonnen worden sind, dass demnach zunächst aus der Trichlormilchsäure Dichloraldehyd sich bildet, welches seinerseits in Glyoxal übergeht. Da diese Umwandlung der Trichlormilchsäure in Dichloraldehyd vollkommen analog der interessanten von Wallach aufgefundenen Umwandlung des Chloralcyanhydrins, d. h. des Nitrils der erwähnten Säure, in Dichloressigsäure ist, haben wir die Reaction zwischen Harnstoff und den beiden Chloralcyanhydrinen, welche vor zehn Jahren bereits Gegenstand einer oberflächlichen Untersuchung gewesen ist, etwas sorgfältiger studirt.[2])

Dabei stellte sich heraus, dass sowohl aus dem Cyanhydrin des gewöhnlichen Chlorals $CCl_3 . CHOH . CN$ als auch dem des Butyrchlorals $CH_3 . CHCl . CCl_2 . CHOH . CN$ durch Harnstoff mehrere Producte entstehen, deren Reindarstellung Anfangs gewisse Schwierigkeiten bot, und von denen auch noch nicht alle in analysenfähigem Zustande gewonnen sind. Daraus erklärt sich leicht, dass bei der früheren oberflächlichen Untersuchung das Reactionsproduct zwischen Chloral und Harnstoff in nicht ganz reinem Zustande analysirt und auch falsch interpretirt worden ist. Bei beiden Cyanhydrinen findet die Reaction unter Blausäureentwickelung statt, so dass eine Regenerirung der Chlorale einzutreten scheint. Aber die Producte sind völlig verschieden von den so leicht zu erhaltenden Chloralharnstoffen.

---

[1]) Pinner, Darstellung von Glyoxalderivaten aus Trichlormilchsäure, Diese Berichte XVII, 1997. Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unerwähnt lassen, dass die daselbst S. 1999 beschriebene Verbindung $C_3H_4Cl_2O$, welche als Dichlorvinylharnstoff $CCl_2 : CH(NH . CO . NH_2)$ bezeichnet worden ist, sich als identisch mit der von Schiff, Ann. 151, 208 aus Dichloraldehyd und Harnstoff gewonnenen Verbindung gleicher Zusammensetzung erwiesen hat und demnach als Dichloräthylidenharnstoff, $CHCl_2 . CH<{NH \atop NH}>CO$ aufzufassen ist. P.

[2]) Pinner und Fuchs: Zur Kenntnis des Chlorals, Diese Berichte X, 1069. Pinner und Klein: Beiträge zur Kenntniss des Butylchloralcyanhydrats, diese Berichte XI, 1490.

Die Cyanhydrine und der Harnstoff wurden in trockenem Zustande auf einander einwirken gelassen. Bei gewöhnlicher Temperatur war eine Reaction nicht zu beobachten. Wurden aber die beiden Ingredienzien über freiem Feuer schwach erwärmt, so trat bald eine so heftige Reaction ein, dass ein grosser Theil der Substanz vollständig zerstört wurde. Durch eine grosse Reihe von Versuchen wurden die Bedingungen für die Leitung der Operation ausfindig gemacht.

Chloralcyanhydrin und Harnstoff.

Gleiche Theile (je 20 g) beider Stoffe werden in ziemlich geräumigem Kolben im Schwefelsäure- oder Paraffinbade langsam auf 90^0 erwärmt und bei dieser Temperatur so lange erhalten, bis die anfangs klar geschmolzene Masse durch Ausscheiden von kleinen weissen Nadeln in einen Brei verwandelt ist und die Gasentwickelung nachgelassen hat. Darauf lässt man die Temperatur allmählich auf 110^0 steigen, bis nur noch wenig Gasbläschen durch den zähen Brei emporsteigen. Die Operation erfordert etwa 3 Stunden. Nach dem Erkalten wird die Masse mit der 4- bis 5fachen Menge Wasser versetzt und im Wasserbade unter Zusatz eines Tropfens Natronlauge erwärmt, bis der unlösliche krystallinische Rückstand rein weiss geworden ist. Dieser letztere wird abfiltrirt und mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Auswaschwasser chlorfrei abläuft. Der so gewonnene feste Körper ist unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, bildet weisse Nädelchen, die bei sehr hoher Temperatur ohne zu schmelzen sich zersetzen, und besitzt die Zusammensetzung $C_4H_7Cl_3N_4O_2$. Er ist also Trichloräthylidendiureïd $CCl_3 . CH (NH . CO . NH_2)_2$.

Gefunden:	C = 19.36,	H = 3.16,	Cl = 42.75,	N = 23.7 pCt. [1])
	C = 19.38,	H = 3.13,	Cl = 43.12,	N = 21.9 »
Berechnet:	C = 19.2,	H = 2.8,	Cl = 42.6,	N = 22.4 »

[1]) Bei der früheren Untersuchung ist diese Verbindung, wie oben bereits bemerkt, nicht in reinem Zustande, sondern gemengt mit Biuret und Cyanursäure erhalten worden. Die damals gefundenen Zahlen zeigten daher einen zu niedrigen Chlorgehalt und zu hohen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt an. Es wurde deshalb damals unter Reserve für die Verbindung die Formel $C_3H_5Cl_2N_3O$ aufgestellt, welche 21.18 pCt. Kohlenstoff, 2.94 pCt. Wasserstoff, 41.76 pCt. Chlor und 24.7 pCt. Stickstoff verlangt. Zugleich wurde damals beobachtet, dass durch Lösen der Substanz in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser der Kohlenstoffgehalt derselben herabgedrückt werde, so dass aus einer so behandelten Probe nur 20.0 und 19.99 pCt. Kohlenstoff erhalten wurden. Allein diese Aenderung in der Zusammensetzung wurde als theilweise Zersetzung der Substanz erachtet und der schon damals gefundene Weg zur Reinigung der Verbindung nicht weiter verfolgt. Vergl. Diese Berichte X, 1069. P.

Die nach Abscheidung des Diureïds aus dem Reactionsproduct gewonnene wässerige Lösung wird bis zur Krystallhaut eingedampft und krystallisiren gelassen. Die nun sich ausscheidenden Krystalle erwiesen sich nach wiederholtem Umkrystallisiren durch ihre Zusammensetzung, ihren Schmelzpunkt (190—191°) und ihre charakteristische Reaction als Biuret $C_2H_5N_3O_2$:

Gefunden:	C = 23.22,	H = 5.30,	N = 40.46 pCt.
Berechnet:	C = 23.30,	H = 4.85,	N = 40.77 »

Die Mutterlauge enthält ausser reichlichen Mengen Salmiak noch leicht lösliche Substanzen, deren Reindarstellung nicht gelungen ist.

Wendet man beim Erwärmen von Chloralcyanhydrin und Harnstoff zu grosse Mengen, etwa je 50 g beider Stoffe, auf einmal an, so wird die Reaction beim Erwärmen sehr heftig, die Temperatur der Masse steigt auf über 200°, und man kann das Diureïd, welches auch hierbei, wenn auch in geringerer Ausbeute gewonnen wird, nur durch Waschen mit sehr verdünnter Natronlauge reinigen. Die Menge des Biurets verschwindet bis auf geringe Spuren, dafür entsteht in reichlicher Quantität Cyanursäure.

Da sowohl Biuret als auch Cyanursäure lediglich der Wirkung der aus der Zersetzung des Chlorals sich bildenden Salzsäure auf Harnstoff ihre Entstehung verdanken, ist demnach das Diureïd das einzig fassbare primäre Reactionsproduct zwischen Chloralcyanhydrin und Harnstoff.

Butyrchloralcyanhydrin und Harnstoff.

Das Butyrchloralcyanhydrin, welches zumeist unsere Aufmerksamkeit in Anspruch genommen hat, reagirt weit weniger heftig auf Harnstoff, als das gewöhnliche Chloralcyanhydrin, man kann deshalb grössere Mengen auf einmal in Arbeit nehmen, wenn man die Vorsicht befolgt, die Temperatur des Bades sorgfältig zu reguliren.

Je 30—40 g der beiden in gleichen Gewichtsmengen angewendeten Ingredienzien werden im Schwefelsäurebade auf 100—105° erhitzt. Die Masse schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher alsbald Gasblasen (Blausäure) aufzusteigen beginnen, und allmählich scheiden sich grosse blätterige Krystalle aus, während zugleich die Gasentwickelung etwas heftiger wird. Sobald die Schmelze ganz undurchsichtig geworden ist, lässt man die Temperatur langsam auf 120° steigen und erhält sie bei dieser Temperatur, bis die Masse völlig erstarrt ist. Die Operation dauert 3—4 Stunden. Nach dem Erkalten kocht man die meist dunkel gefärbte Masse mit der zehnfachen Menge Wasser aus, wobei der grösste Theil in Lösung geht, während ein kleinerer Theil zurückbleibt. Dieser letztere zeigt sich als eine

von braunem Harz durchsetzte krystallinische Masse, deren Reinigung sowohl durch wiederholtes Umkrystallisiren aus vielem Alkohol, besser aber durch Waschen mit verdünntem Ammoniak gelingt. Letzteres löst nämlich die färbenden harzigen Verunreinigungen. Die so gewonnene in Wasser äusserst wenig lösliche Substanz krystallisirt aus etwas verdünntem Alkohol in kleinen derben anscheinend quadratischen Prismen, die bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen unter Verbreitung eines intensiven Acetamidgeruchs sich zersetzen, sehr schwer in Alkohol und Eisessig, nicht in Aether, Ligroïn u. s. w. sich lösen und schwach saure Eigenschaften besitzen. Sie sind nämlich in verdünnter kalter Natronlauge leicht löslich und durch Salzsäure daraus wieder fällbar. Ihre Zusammensetzung ist $C_6H_8Cl_3N_3O_2$:

Gefunden:	C = 27.70,	H = 3.43,	N = 16.60,	Cl = 41.03	pCt.
	C = 27.88,	H = 3.42,	N = 16.18,	Cl = 40.99	»
	C = 27.94,	H = 3.47			»
Berechnet:	C = 27.64,	H = 3.07,	N = 16.12,	Cl = 40.88	»

Die Verbindung lässt sich am einfachsten als das Condensationsproduct zwischen Butyrchloral und Biuret auffassen:

$$C_4H_5Cl_3O + 2CON_2H_4 = C_6H_8Cl_3N_3O_2 + NH_3 + H_2O,$$

und würde die Constitution $CH_3 . CHCl . CCl_2 . CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH . CO}{NH . CO}>NH$ besitzen. Sie sei vorläufig Butyrchloralbiuret genannt.

Wie oben erwähnt, löst sich die Hauptmasse des Reactionsproducts in heissem Wasser auf. Diese Lösung, welche zweckmässig auf 40 g in Arbeit genommenes Cyanhydrin ca. 2 L beträgt, lässt nach 24 stündigem Stehen eine kleine Menge harziger Masse sich abscheiden. Nach Entfernung des Harzes durch Filtration wird die hellgelbe Lösung auf etwa die Hälfte, d. h. bis zur Bildung einer Krystallhaut, eingedampft und dann mehrere Stunden stehen gelassen. Hierbei scheidet sich in reichlichen Mengen eine in rhombischen Täfelchen krystallisirende, bei 224—225° unter Gasentwickelung schmelzende Substanz aus, welche schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich, am besten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt wird. Neben dieser Substanz scheidet sich namentlich bei Verarbeitung grösserer Mengen aus den alkoholischen Mutterlaugen eine leichter lösliche, in flachen Prismen krystallisirende, bei 194° unter Gasentwickelung schmelzende und dann bei dieser Temperatur wieder erstarrende, und bei weiterem Erhitzen bei 209° abermals unter Gasentwickelung theilweise schmelzende und nun völlig erstarrende Substanz aus, welche dieselbe Zusammensetzung besitzt und identische Zersetzungsproducte liefert, wie die bei 224° schmelzende Substanz. Wir glauben daher, dass es sich hier nur um einen Fall von Dimorphismus handelt.

Aus den wässerigen Mutterlaugen der bei 224° schmelzenden Verbindung erhält man bei weiterem Eindampfen noch etwas von derselben Substanz, dann aber neben Salmiak eine in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht lösliche Substanz in glänzenden anscheinend rhombischen Prismen, deren Reindarstellung noch nicht beendet ist.

Unterbricht man das Erhitzen von Butyrchloralcyanhydrin mit Harnstoff auf 100—105° nach mehreren Stunden, ohne die Temperatur auf 120° zu steigern, so erhält man beim Auskochen der Schmelze mit Wasser als Hauptproduct ebenfalls die bei 224° schmelzende Substanz, daneben aber statt der Biuretverbindung ein dickes, dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Oel, welches auch nach mehrtägigem Stehen nicht erstarrt, aber beim Uebergiessen mit starkem Ammoniak unter Erwärmung in kurzer Zeit in eine grossblätterige farblose Krystallmasse sich umwandelt. Diese Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in heissem Wasser und zeigen nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 115°. Die Reaction ist nicht weiter verfolgt worden.

Die bei 224° schmelzenden Krystalle besitzen die Zusammensetzung $C_5H_7ClN_2O_2$ und sind nach der Gleichung entstanden:

$$C_4H_5Cl_3O + CON_2H_4 = 2HCl + C_5H_7ClN_2O_2.$$

Gefunden:	C = 37.18,	H = 4.98,	Cl = 22.88,	N = 17.13	pCt.
	C = 36.48,	H = 4.64,	Cl = 21.95,	N = 17.50	»
	C = 36.79,	H = 4.60,	Cl = 21.87,	N = 17.18	»
Berechnet:	C = 36.92,	H = 4.31,	Cl = 21.85,	N = 17.20	»

Zu den Analysen wurde stets Material neuer Darstellung verwendet.

Die bei 193° und dann wieder bei 209° schmelzende Substanz lieferte folgende Zahlen:

Gefunden:	C = 37.16,	H = 4.58,	Cl = 21.87,	N = 17.9	pCt.
Berechnet:	C = 36.92,	H = 4.31,	Cl = 21.85,	N = 17.2	»

Ausser den erwähnten Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Harnstoff auf Butyrchloral auch noch Biuret und Cyanursäure in kleinen Quantitäten. Was die Ausbeute an den einzelnen Verbindungen betrifft, so hängt dieselbe wesentlich von der Temperatur und der Dauer der Reaction ab, stets aber ist die bei 224° schmelzende Verbindung $C_5H_7ClN_2O_2$ das Hauptproduct, das unschmelzbare $C_6H_8Cl_3N_3O_2$ nur Nebenproduct. Durchschnittlich haben wir, auf die Menge des zur Verwendung gekommenen Butyrchloralcyanhydrins berechnet, ca. 60 pCt. der ersteren und 6—7 pCt. der zweiten Verbindung erhalten.

Die Substanz $C_5H_7ClN_2O_2$ ist nun nichts anderes als Monochlorcrotonylharnstoff $CH_3 . CH = CCl . CO . NH . CO . NH_2$. Dieselbe ist bereits bei der ersten oberflächlichen Untersuchung vor

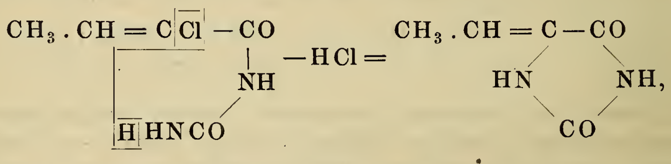
10 Jahren in nahezu reinem Zustande erhalten (ihr Schmelzpunkt wurde damals zu 216° gefunden) und auch richtig interpretirt worden (vergl. diese Berichte XI, 1489). Die Entstehung des Chlorcrotonylharnstoffs aus Butyrchloralcyanhydrin und Harnstoff bietet nichts Auffälliges, seitdem der Uebergang des Butyrchlorals in Monochlorcrotonsäure durch Cyankalium von Wallach[1]) nachgewiesen worden ist.

Allein diese Harnstoffverbindung bietet durch ihre glatte Zersetzung beim Schmelzen ein erhöhtes Interesse dar. Wie oben bereits bemerkt, tritt sowohl bei der bei 224° als bei der bei 209° schmelzenden Substanz beim Schmelzen Gasentwickelung auf. Es spaltet sich hierbei aus der Verbindung 1 Molekül Salzsäure ab, wie sowohl qualitativ (durch Einleiten des Gases in Silberlösung) als auch quantitativ (durch Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Schmelzen) nachgewiesen wurde. Der Gewichtsverlust beträgt 22 Proc., berechnet 22.46 pCt.

Mit der Gasentwickelung beginnt die Substanz nach kurzer Zeit bei der Schmelztemperatur zu erstarren und ist mit Aufhören der Gasentwickelung in eine feste, nicht schmelzende, sondern bei hoher Temperatur völlig sich zersetzende Substanz umgewandelt. Aus Wasser, worin dieselbe in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt sie in hellgrauen Nadeln, welche in der Analyse die Zusammensetzung $C_5H_6N_2O_2 = C_5H_7ClN_2O_2 - HCl$ bestätigte:

Gefunden: C = 47.63, H = 5.20, N = 22.35 pCt.
Berechnet: C = 47.62, H = 4.77, N = 22.22 »

Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass diese unschmelzbare Verbindung in folgender Reaction aus dem Crotonylharnstoff entstanden ist:



so dass mit dieser Verbindung der erste Repräsentant einer neuen Körperklasse gewonnen ist, die ihrer Constitution nach den Pyrazolen von Knorr sehr nahe steht, und die wir aus den in der folgenden Abhandlung entwickelten Gründen als Metapyrazolone vorläufig bezeichnen möchten, weil in ihnen die zwei Stickstoffatome in dem fünfgliederigen Ring zu einander in Metastellung sich befinden. Es ist uns auf anderem Wege[2]) gelungen, nicht nur eine Reihe von Ver-

---

[1]) Diese Berichte VI, 114.

[2]) Vergl. die folgende Abhandlung »Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Cyanhydrine«.

tretern dieser Körperklasse zu gewinnen, sondern vor Allem eine allgemeine und leicht ausführbare Reaction zu ihrer Darstellung ausfindig zu machen. Wir haben deshalb die weitere Untersuchung des Aethylidenpyrazolons $C_2H_4 . C_3H_2O_2N_2$ vorläufig nicht weiter verfolgt.

---

494. A. Pinner und J. Lifschütz: Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Cyanhydrine.

I. Mittheilung.

(Vorgetragen von Hrn. A. Pinner in der Sitzung vom 27. Juni.)

Angeregt durch die in der vorhergehenden Abhandlung niedergelegten Resultate haben wir begonnen, die Reactionen zwischen Harnstoff und den Additionsproducten von Blausäure mit anderen, chlorfreien, Aldehyden zu studiren. Es ist ja bekannt, dass diese als Cyanhydrine bezeichneten Nitrile von α-Oxysäuren sehr leicht ihr Hydroxyl gegen den Ammoniakrest austauschen, wie namentlich durch die schönen Untersuchungen von Tiemann nachgewiesen worden ist. Es war zu erwarten, dass der Harnstoff ähnlich dem Ammoniak sich verhalten und Harnstoffderivate von Nitrilen liefern würde, deren Verseifung zu Säuren wahrscheinlich erschien. Unsere Untersuchung hat nur im ersten Punkte unsere Annahme bestätigt. Lässt man Harnstoff auf irgend ein Cyanhydrin bei höherer, wegen der Leichtzersetzlichkeit der Cyanhydrine genau regulirter Temperatur, einwirken, so spaltet sich Wasser ab, und man erhält in ausgezeichneter Ausbeute das Harnstoffderivat:

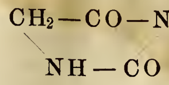
$$R . CH(OH) . CN + NH_2 . CO . NH_2 = R . CH<\substack{CN \\ NH . CO . NH_2}.$$

Diese Ureïde liefern beim Kochen mit Alkalien wenig fassbare Producte, dagegen erhält man aus ihnen durch Kochen mit Säuren zwar nicht die erwarteten Carbonsäuren, sondern vielmehr die aus diesen durch Abspaltung von Wasser entstehenden Condensationsproducte nach folgenden zwei Gleichungen:

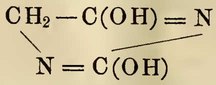
$$1.\quad R . CH\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown NH . CO . NH_2\end{matrix} + HCl + 2H_2O = R . CH\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown NH . CO . NH_2\end{matrix} + NH_4Cl.$$

$$2.\quad R . CH\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown NH . CO . NH_2\end{matrix} = R . CH\begin{matrix}\diagup CO \text{———} \\ \diagdown NH . CO . NH\end{matrix} + H_2O.$$

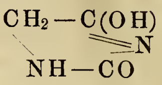
Die so resultirenden Verbindungen, welche sich von der Grundform



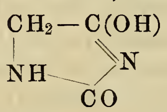
ableiten, gehen sehr leicht in isomere Verbindungen über, welchen sehr wahrscheinlich die Constitution



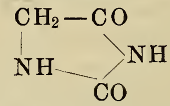
oder



zukommt, so dass sie, namentlich wenn die letzte Formel als die richtige sich erweisen sollte, in naher Beziehung stehen zu den von Knorr entdeckten Pyrazolen, nur dass bei den Pyrazolen, welche von den Hydrazinen sich herleiten, die beiden Stickstoffatome benachbart sind, während die Verbindungen dieser vom Harnstoff derivirenden Körperklasse beide Stickstoffatome durch ein —CO— getrennt enthalten. Um die vielen neuen in letzter Zeit gebildeten Namen nicht um einen zu vermehren, seien die Verbindungen



als Metapyrazole, die Verbindungen



als Metapyrazolone bezeichnet. Der Uebergang der Metapyrazolone in Metapyrazole würde in dem des Carbostyrils in Oxychinolin sein Analogon haben.

Wir haben, um die Tragweite der Reaction zu erkennen, bis jetzt vier Cyanhydrine der Einwirkung des Harnstoffs unterworfen, und zwar das Cyanhydrin des Acetaldehyds $CH_3 . CH(OH) . CN$, das des Valeraldehyds $C_4H_9 . CH(OH) . CN$, des Benzaldehyds $C_6H_5 . CH(OH) . CN$ und des Zimmtaldehyds $C_8H_7 . CH(OH) . CN$. Wir beabsichtigen aber, nicht nur Cyanhydrine anderer Aldehyde noch in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen, sondern auch die Cyanhydrine von Ketonen, ebenso aber auch statt des Harnstoffs andere Amide, und namentlich die zweibasischer Säuren, auf Cyanhydrine einwirken zu lassen. Vorläufig können wir nur die ersten Resultate dieser weitläufigen Untersuchungsreihe mittheilen. Wir haben zuerst das Zimmtaldehydcyanhydrin in Arbeit genommen, dann das Benzaldehydcyanhydrin, dann das Valeraldehydcyanhydrin und wollen in derselben Reihenfolge unsere Versuche hier auch beschreiben.

Erwärmt man ein Gemisch gleicher Moleküle Harnstoff und Zimmtaldehydcyanhydrin, dessen leichte Darstellbarkeit von dem Einen von uns vor einiger Zeit kurz mitgetheilt worden ist[1]), im Schwefelsäurebade, so schmilzt das Gemisch bei ca. 80° zu einer klaren Flüssigkeit. Lässt man langsam die Temperatur auf 96° steigen, so beginnt unter ruhiger Gasentwickelung die Reaction. Man erhält das Bad bei dieser Temperatur, bis die Gasentwickelung aufhört. Allmählich bilden sich in der braun werdenden Schmelze grosse Krystallblätter, die sich so vermehren, dass nach mehreren Stunden die ganze Masse zu einem festen Kuchen erstarrt. Nun ist die Reaction beendet. Nach dem Erkalten krystallisirt man die Masse aus heissem Alkohol um. Während der Reaction findet ununterbrochen Blausäureentwickelung statt, es zersetzt sich demnach gleichzeitig das Cyanhydrin zu Zimmtaldehyd, welches theilweise verharzt, trotzdem aber leicht in den alkoholischen Mutterlaugen nachgewiesen werden kann. Dadurch wird natürlich die Ausbeute an Harnstoffderivat herabgedrückt. Trotzdem ist dieselbe recht befriedigend. Denn obwohl wir unreines Cyanhydrin angewendet haben, haben wir vom verwendeten Cyanhydrin ca. 40 pCt. reines Ureïd gewonnen.

Der Phenylcrotonnitrilharnstoff:

$$C_6H_5 . CH : CH . CH<{}^{CN}_{NH . CO . NH_2} = C_{11}H_{11}N_3O,$$

krystallisirt aus Alkohol in zu grossen Warzen vereinigten Nadeln, die schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol sich lösen, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, in Wasser zwar bei längerem Kochen aber nur unter Zersetzung löslich sind, bei 160° unter tiefgreifender Zersetzung schmelzen und in der Analyse die folgenden Zahlen lieferten:

Gefunden:	C = 64.64,	H = 5.80,	N = 21.22 pCt.
	C = 65.13,	H = 5.78,	N = 21.62 »
	C = 65.14,	H = 5.82,	N = 21.33 »
Berechnet:	C = 65.60,	H = 5.42,	N = 20.89 »

Durch Alkalien wird das Nitril beim Kochen in säureartige Producte übergeführt, welche den Analysen zu Folge Gemenge von Substanzen sein müssen. Dagegen erhält man durch Kochen mit verdünnter Salzsäure daraus sofort ein einheitliches Product. Man trägt am besten das Nitril in die 60—80fache Menge verdünnter heisser Salzsäure ein und kocht, bis ein Tropfen auf einem Uhrglase keine Oeltröpfchen mehr, sondern Kryställchen abscheidet. Dann wird schnell durch einen Heisswassertrichter filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt die Substanz analysenrein in weissen glänzenden Blättchen,

---

[1]) Pinner, diese Berichte XVII, 2010.

die leicht in Alkohol, ziemlich schwer in heissem, kaum in kaltem Wasser löslich sind. In concentrirten Alkalien lösen sie sich, werden aber beim Ansäuern der Lösung nicht wieder gefällt. Die Substanz schmilzt bei 171—172°, erstarrt aber nach kurzer Zeit bei der Schmelztemperatur wieder und schmilzt nun erst bei 194—195°, indem sie sich in eine isomere Verbindung verwandelt. Ebenso wird sie beim Lösen in schwach alkalisch gemachtem heissen Wasser durch Essigsäure in Nadeln vom Schmelzpunkt 198° gefällt. Die Zusammensetzung der Verbindung ist $C_{11}H_{10}N_2O_2$, ihre Constitution wahrscheinlich

$$C_6H_5 . CH : CH . CH \begin{array}{l} \diagup CO—NH \\ \qquad\quad | \\ \diagdown NH—CO \end{array}$$

, die Substanz wäre demnach als Styrylmetapyrazolon zu bezeichnen. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Gefunden:	C = 64.65,	H = 5.37,	N = 14.10	pCt.
	C = 65.09,	H = 5.22,	N = 14.18	»
			N = 13.74	»
			N = 13.79	»
Berechnet:	C = 65.30,	H = 4.95,	N = 13.86	»

Zur Darstellung der isomeren Verbindung erhitzt man das Metapyrazolon am besten mit Wasser, dem man wenige Tropfen Natronlauge hinzugefügt hat, etwa eine Minute lang zum Kochen und fällt nach dem Erkalten mit Essigsäure. Die neue Verbindung scheidet sich hierbei analysenrein in flachen Nadeln aus, die schwerer in Alkohol als die vorhergehende Verbindung sich lösen, gegen 190° etwas erweichen und bei 198° schmelzen. Ihre Zusammensetzung ist ebenfalls $C_{11}H_{10}N_2O_2$.

Gefunden:	C = 65.11,	H = 5.30,	N = 13.95	pCt.
Berechnet:	C = 65.30,	H = 4.95,	N = 13.86	»

Etwas abweichende Eigenschaften besitzt die durch Schmelzen des Pyrazolons entstehende Verbindung. Zu ihrer Darstellung erhitzt man das Pyrazolon auf 172—173°, bis es vollständig erstarrt ist und krystallisirt die gepulverte Masse aus kochendem Wasser um. Die Verbindung bildet dann kleine matte Nadeln, die auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 194—195° schmelzen, schwerer in heissem Wasser löslich zu sein scheinen, als die durch Alkalien entstandene Substanz, mit der sie aber gleiche Zusammensetzung besitzt, löst sich leicht in verdünnten Alkalien und ist durch Säuren daraus wieder fällbar.

Gefunden:	C = 64.72,	H = 5.36,	N = 14.01	pCt.
Berechnet:	C = 65.30,	H = 4.95,	N = 13.86	»

Ob diese bei 194—195° schmelzende Verbindung identisch oder nur isomer ist mit der bei 198° schmelzenden, müssen spätere Versuche entscheiden. Der Theorie nach können sehr wohl zwei Isomere des Pyrazolons sich bilden, indem sowohl die eine Gruppe —CO—NH—, als auch beide in —C(OH)=N— übergehen können.

Eine Nitrosoverbindung des Metapyrazolons darzustellen, ist nicht gelungen. Fügt man zu einer mit Salzsäure oder Essigsäure versetzten Lösung des Pyrazolons Natriumnitrit, so entweicht lediglich salpetrige Säure, dagegen giebt eine wässerige Lösung des Pyrazolons mit Natriumnitrit wegen der alkalischen Reaction des Letzteren auf Zusatz von Essigsäure die bei 198° schmelzende Substanz. Durch Amylnitrit wird das Pyrazolon verharzt.

Benzaldehydcyanhydrin und Harnstoff.

Gleiche Moleküle beider Stoffe werden im Schwefelsäurebade auf 100° erwärmt, bis die Masse zu einem dicken Krystallbrei erstarrt ist. Dann wird die erkaltete Masse mit Aether angerührt und mit demselben noch mehrmals ausgeschüttelt, um harzige Stoffe zu entfernen.

Das ungelöst bleibende Pulver wird aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet lange, zu grossen Warzen vereinigte Prismen, welche leicht löslich sind in Alkohol, ziemlich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser, bei 170° weich und braun werden und bei 178° unter Zersetzung schmelzen. Von Wasser wird es erst nach längerem Kochen zersetzt. Alkalien und Säuren gegenüber verhält es sich wie der Phenylcrotonnitrilharnstoff. Die Analyse bestätigte die angenommene Zusammensetzung $C_9H_9N_3O$ oder $C_6H_5 . CH<^{CN}_{NH . CO . NH_2}$ dieses als Phenylacetonitrilharnstoff zu bezeichnenden Körpers.

Gefunden:	C = 60.55,	H = 5.51,	N = 24.72 pCt.
	C = 61.57,	H = 5.58,	N = 24.06 »
Berechnet:	C = 61.71,	H = 5.14,	N = 24.00 »

Kocht man das Nitril einige Zeit mit der 10—15fachen Menge verdünnter Salzsäure und filtrirt die heisse Lösung, so scheiden sich beim Erkalten farblose, anscheinend quadratische Blätter aus von der Zusammensetzung $C_9H_8N_2O_2$, welche leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser sind, bei 181—182° schmelzen, in Alkalien sich leicht lösen und durch Säuren daraus unverändert abgeschieden werden:

Gefunden:	C = 60.68,	H = 5.01,	N = 15.92 pCt.
Berechnet:	C = 61.36,	H = 4.53,	N = 15.91 »

Diese Substanz unterscheidet sich insofern von dem in genau gleicher Reaction aus dem Zimmtaldehydcyanhydrin gewonnenen Styrylmetapyrazolon, als sie weder durch Alkalien, noch durch längeres Schmelzen in eine Isomere überzuführen ist. Wahrscheinlich findet hier die Umlagerung der CO.NH-Gruppen in C(OH):N-Gruppen schon in saurer Lösung statt, so dass die Constitution der Verbindung, welche alsdann als Phenylmetapyrazol zu bezeichnen sein würde, folgende wäre:

$$C_6H_5 . CH \langle \begin{matrix} C(OH) = N \\ | \\ NH \text{———} CO \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_5 . CH \langle \begin{matrix} C(OH) = N \\ | \\ N \text{====} C(OH) \end{matrix} .$$

Die weitere Untersuchung wird hoffentlich die Frage zur Entscheidung bringen.

Valeraldehydcyanhydrin und Harnstoff.

Erhitzt man gleiche Moleküle beider Substanzen auf 110—120°, so entwickelt sich fortdauernd Blausäure. Nach ca. 3—4 Stunden ist der Geruch nach Blausäure verschwunden, und nach dem Erkalten erhält man einen von vielem Oel durchtränkten Krystallbrei. Die Krystalle sind nichts anderes als Harnstoff, während in dem Oel die neue Harnstoffverbindung sich befindet. Durch Schütteln mit vielem Aether trennt man das im Aether lösliche Oel vom Harnstoff, verjagt aus der ätherischen Lösung den Aether und gewinnt so ein Oel, welches nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, leicht in Aether sich löst und von einigen Beimengungen nicht befreit werden konnte. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure erstarrt das Oel theilweise, indem das Chlorhydrat eines in untergeordneter Menge entstehenden Nebenproducts sich bildet, von dessen Zusammensetzung unten die Rede sein wird. Es blieb deshalb nichts anderes übrig, als das rohe Oel mit verdünnter Salzsäure so lange zu kochen, bis klare Lösung eingetreten war (hierbei zersetzt sich das Nebenproduct), heiss zu filtriren und das jetzt entstandene Isobutylmetapyrazol

$$C_4H_9 . CH \langle \begin{matrix} C(OH) \text{—} \\ \\ NH . CO \end{matrix} \rangle N$$

auskrystallisiren zu lassen.

Dasselbe ist wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich, krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in kleinen weissen Nadeln, die bei 209—210° ohne Veränderung zu erleiden schmelzen, in Alkalien leicht löslich sind, daraus durch Säuren unverändert gefällt werden und durch die Analyse als $C_7H_{12}N_2O_2$ zusammengesetzt sich erwiesen:

Gefunden:	C = 53.59,	H = 7.98,	N = 18.05 pCt.
Berechnet:	C = 53.89,	H = 7.69,	N = 17.95 »

Das oben erwähnte Nebenproduct ist in folgender Weise isolirt worden. 1 Theil des Oeles wurde mit etwa $1^1/_2$ Theilen concentrirter Salzsäure übergossen und dann in möglichst wenig warmem Alkohol gelöst. Aus der Lösung schieden sich langsam weisse seidenglänzende Nadeln aus. In der Mutterlauge blieb das durch die Reaction entstandene bei 209^0 schmelzende Metapyrazol. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt zeigte es folgendes Verhalten. In Alkohol leicht löslich, in Aether völlig unlöslich, wird es durch Zusatz von vielem Wasser zersetzt, indem sich wieder ein Oel (die freie Base) abscheidet. Es erweicht bei 100^0, schmilzt bei $158-159^0$, zersetzt sich aber allmählich schon bei $50-60^0$, indem Salzsäure und andere Zersetzungsproducte weggehen.

Nach der Analyse enthielt die Substanz 58.2 pCt. Kohlenstoff, 9.3 pCt. Wasserstoff, 17.50 und 17.15 pCt. Stickstoff, 14.45 pCt. Chlor. Daraus lässt sich nur eine Formel $C_{12}H_{21}N_3 . HCl$ berechnen, welche 59.14 pCt. Kohlenstoff, 9.03 pCt. Wasserstoff, 17.25 pCt. Stickstoff und 14.58 pCt. Chlor enthält. Es ist demnach die Substanz nichts anderes als das Chlorhydrat des Imidoisocapronitrils

$$\begin{matrix} & & CN \\ C_5H_{10} & \langle & \\ & & NH. \\ C_5H_{10} & \langle & \\ & & CN \end{matrix}$$

Das Imidoisocapronitril ist ganz kurz von Erlenmeyer[1]) beschrieben worden, der aber das Chlorhydrat nicht dargestellt zu haben scheint. Dagegen hat Lipp[2]) das nächst niedere Homologe, das Imidoisovaleronitrilchlorhydrat beschrieben und die dort angeführten Eigenschaften des Salzes sind so ähnlich denen der hier erwähnten Verbindung, dass trotz der schlecht stimmenden Kohlenstoffzahl jeder Zweifel an der Natur der Substanz ausgeschlossen zu sein scheint. Die Verbindung verdankt ihre Entstehung jedenfalls einer geringen Zersetzung des Harnstoffs zu Ammoniak.

Endlich haben wir auch auf das Cyanhydrin des gewöhnlichen Aldehyds Harnstoff einwirken lassen, ohne bisher zu fassbaren Producten zu gelangen. Im offenen Gefäss beginnt erst bei ca. 100^0 der Harnstoff in dem Cyanhydrin sich zu lösen, gleichzeitig aber beginnt Blausäure so reichlich zu entweichen, dass der grösste Theil des Cyanhydrins zersetzt wird. Wir haben daher die beiden Stoffe in geschlossenem Rohr bei 100^0 auf einander reagiren lassen und ein Oel erhalten, welches leicht löslich in Wasser und in Alkohol, sehr wenig

---

1) Diese Berichte XIV, 1868.

2) Diese Berichte XIII. 907.

löslich in Aether ist, und mit Salzsäure gekocht neben Salmiak wiederum ein in Wasser leicht lösliches Oel lieferte. Die weitere Untersuchung der hierbei entstehenden Producte ist durch die Ferien unterbrochen worden. Wir hoffen, bald sowohl über andere Pyrazole, als auch über die Umsetzungsproducte des Phenylmetapyrazols, welches wir eingehend zu studiren gedenken, Bericht erstatten zu können.

---

495. A. Pinner: Einwirkung von Harnstoff auf Phenylhydrazin.

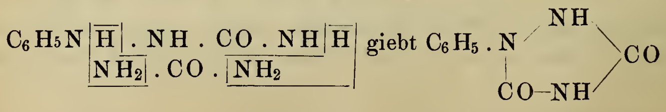
I. Mittheilung.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. Juni.)

Auf Phenylhydrazin wirkt Harnstoff in eigenthümlicher Weise ein. Es ist hierbei gleichgültig, ob freies Phenylhydrazin oder dessen salzsaures Salz genommen wird, dagegen erhält man verschiedene Producte je nach dem angewandten Mengenverhältniss der beiden auf einander wirkenden Stoffe. Bei Anwendung von 1 oder 2 Molekülen auf 1 Molekül Phenylhydrazin bildet sich unter Ammoniakabspaltung die erwartete Harnstoffverbindung $C_6H_5N_2H_2 . CO . NH_2 = C_7H_9N_3O$, welche bereits E. Fischer[1]) durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf Phenylhydrazin erhalten und unter dem Namen Phenylsemicarbazid beschrieben hat. Dagegen entsteht bei Anwendung von 3 oder besser 4 Molekülen Harnstoff auf 1 Molekül Phenylhydrazin oder dessen Chlorhydrat eine Verbindung $C_8H_7N_3O_2$. Dieselbe Verbindung entsteht aber auch unter Ammoniakentwickelung bei der Einwirkung von Harnstoff auf Phenylsemicarbazid:

$$C_7H_9N_3O + CON_2H_4 = C_8H_7N_3O_2 + 2NH_3.$$

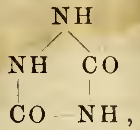
Dem Phenylsemicarbazid giebt E. Fischer die Constitutionsformel $C_6H_5 . NH . NH . CO . NH_2$, und liefert am angeführten Orte triftige Gründe für diese Auffassung. Die Anlagerung eines zweiten Harnstoffmoleküls unter Abspaltung zweier Ammoniakmoleküle kann demnach am einfachsten durch folgende Formel erklärt werden:



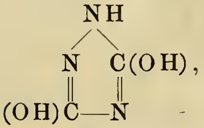
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 113.

d. h. es entsteht das Phenylderivat des fünfgliedrigen Ringes



das wahrscheinlich ebenso wie die Metapyrazolone übergeht in



weil dieser Körper sehr leicht selbst in Ammoniak löslich ist, demnach schon stärkere sauere Eigenschaften besitzt. Jedoch will ich auf diesen Punkt vorläufig noch kein Gewicht legen. Da aller Voraussicht nach auch andere Hydrazine in gleicher Richtung reagiren, so will ich diese Körperklasse als Urazole bezeichnen. Aber nicht nur der Harnstoff, sondern die Amide der zweibasischen Säuren überhaupt scheinen in eigenthümlicher Weise auf die Hydrazine zu wirken, wenigstens entsteht aus Oxamid und Phenylhydrazin ein noch nicht näher untersuchter vom Oxalyldiphenylhydrazin verschiedener Körper.

Bei der Einwirkuug von Harnstoff auf Phenylhydrazin erhält man weit bessere Ausbeuten, wenn man statt der freien Base deren salzsaures Salz anwendet. Es seien deshalb nur die mit dem Salz angestellten Versuche beschrieben.

Erhitzt man 1 Molekül salzsaures Phenylhydrazin mit ungefähr 2 Molekülen Harnstoff, d. h. etwa gleiche Gewichtsmengen beider Stoffe, im Schwefelsäurebade auf 150—160°, so erhält man eine nicht klar geschmolzene Masse, die sehr bald Ammoniak entwickelt. Nach etwa vierstündigem Erhitzen wird die gelblich gewordene Schmelze erkalten gelassen und erst aus Wasser, wobei etwas Harz ungelöst bleibt, und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so kleine zu Warzen vereinigte Prismen, die ziemlich leicht in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol sich lösen, in Ammoniak mit röthlicher Farbe löslich sind, bei 172° schmelzen und sowohl Silberlösung wie alkalische Kupferlösung reduciren. Ihre Zusammensetzung ist $C_7H_9N_3O$:

Berechnet:	C = 55.58,	H = 6.32,	N = 27.65 pCt.
Gefunden:	C = 55.60,	H = 5.96,	N = 27.81 »

Die Substanz stimmt in ihrer Zusammensetzung, ihrem Schmelzpunkt und ihrem gesammten chemischen Verhalten mit dem aus cyansaurem Kalium und salzsaurem Phenylhydrazin von E. Fischer erhaltenen Phenylsemicarbazid, so dass die Identität beider Substanzen unzweifelhaft ist.

Wendet man auf je 1 Theil salzsauren Phenylhydrazins $1^1/_2$ Theile Harnstoff an, d. h. auf 1 Molekül des ersteren 3 Moleküle des letzteren Körpers, so erhält man unter denselben Bedingungen ein Substanzgemenge, welches schon bei 150° theilweise zu schmelzen beginnt, aber erst bei circa 200° völlig geschmolzen ist. Durch wiederholtes Umkrystallisiren lässt sich das Gemenge nur schwierig in seine beiden Bestandtheile zerlegen. Wird dagegen 1 Theil Hydrazinsalz mit 2 Theilen Harnstoff 4—5 Stunden auf 160° erhitzt, so erhält man eine klare geschmolzene Masse, aus der sehr viel Ammoniak entweicht. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem von etwas Harz durchzogenen blätterigen Krystallkuchen, der leicht durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden kann. Man erhält so farblose glänzende Blättchen, die kaum in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, schwer in Aether löslich sind, scharf bei 262—263° schmelzen und die Zusammensetzung $C_8H_7N_3O_2$ besitzen:

Gefunden:	C = 53.84,	H = 4.33,	N = 23.35 pCt.
			N = 23.71 »
Berechnet:	C = 54.20,	H = 3.95,	N = 23.72 »

Die Ausbeute beträgt 75—80 pCt. vom angewandten Phenylhydrazinsalz. Dasselbe bei 262—263° schmelzende Phenylurazol erhält man durch 4 stündiges Erhitzen des bei 172° schmelzenden Semicarbazids mit etwa der doppelten Gewichtsmenge Harnstoff auf 160°. Da die Substanz in allen ihren Eigenschaften der vorhergehenden entsprach, wurde sie nicht weiter analysirt.

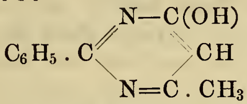
Das Phenylurazol ist in der Kälte leicht löslich in Alkalien und in Ammoniak und wird daraus durch Zusatz von Säuren unverändert wieder gefällt. Anfangs wurde es durch Lösen des Rohproducts in kaltem Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Weder durch Kochen mit Säuren noch mit Alkalien wird die Substanz verändert, ebenso vermag sie im Gegensatz zum Phenylsemicarbazid weder Silberlösung noch alkalische Kupferlösung zu reduciren. Es sind demnach in ihr die Eigenschaften der Hydrazine nicht mehr zu erkennen.

Ich beabsichtige diese Reaction nach verschiedenen Richtungen hin weiter zu verfolgen. Schliesslich möchte ich noch an dieser Stelle Hrn. Dr. Lifschütz, der beim Beginn der Untersuchung, und Hrn. Dr. Bissinger, der bei der weiteren Fortsetzung derselben mir werthvolle Hülfe geleistet hat, meinen besten Dank aussprechen.

496. A. Pinner: Ueber Pyrimidine.

(Eingegangen am 5. August.)

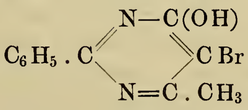
Da ich schon seit längerer Zeit meine Untersuchungen über Pyrimidine[1]) abgebrochen habe und sie voraussichtlich in der nächsten Zeit nicht wieder aufnehmen werde, möchte ich eine kurze Mittheilung über einige noch nicht beschriebene Verbindungen an dieser Stelle nachtragen, vornehmlich auch, um einen kleinen Irrthum zu berichtigen. In diesen Berichten XVIII, 2849 habe ich angegeben, dass das Phenylmethyloxypyrimidin



mit Brom zunächst ein sehr unbeständiges Additionsproduct liefert, welches am besten durch Kochen mit Alkohol in ein beständiges, in glänzenden, bei 260° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Bromid umgewandelt wird. Diesem Bromid wurde in Folge des damals zu hoch gefundenen Bromgehalts die Zusammensetzung $C_{11}H_9N_2Br$ zugesprochen, obwohl der Kohlenstoffgehalt für diese Formel zu niedrig war. Diese Verbindung ist nachträglich wiederholt analysirt worden, und dabei hat sich herausgestellt, dass sie thatsächlich die Zusammensetzung $C_{11}H_9N_2BrO$ besitzt:

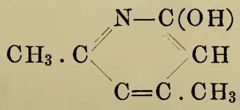
Gefunden:	C = 49.91,	H = 4.18,	Br = 30.12,	N = 10.59 pCt.
			Br = 30.53	»
Berechnet:	C = 49.81,	H = 3.39,	Br = 30.18,	N = 10.56 »

Es hat sich ferner ergeben, dass das Brom nicht in das Phenyl eintritt, sondern das eine unersetzte Wasserstoffatom des Pyrimidinringes austauscht, so dass der Verbindung die Constitution



zukommt. Denn sowohl das Dimethyloxypyrimidin als auch das Aethylmethyloxypyrimidin geben ganz entsprechende Bromderivate.

Setzt man zu einer concentrirten, wässerigen Lösung des in Wasser sehr leicht löslichen Dimethyloxypyrimidins



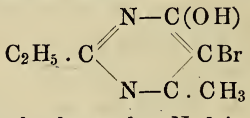
langsam Brom hinzu, so scheidet sich in schönen, farblosen Nadeln

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2519; XVIII, 759, 2845.

das etwas schwer in Wasser lösliche bromwasserstoffsaure Salz des gebromten Dimethyloxypyrimidins ab. Dasselbe ist ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich, beginnt bei 250° sich zu bräunen und zersetzt sich in weit höherer Temperatur ohne zu schmelzen. Auf Zusatz von Silbernitrat zur kalten Lösung des Salzes erhält man die Hälfte des in ihm enthaltenen Broms als Silberverbindung, beim Erwärmen jedoch wird auch die Base zersetzt und der Bromsilberniederschlag vermehrt sich, ohne dass es auf diese Weise möglich ist, sämmtliches Brom als Bromsilber zu gewinnen. Es wurde deshalb das Salz einerseits mit Silberlösung vorsichtig titrirt, andererseits mit Kalk geglüht und so der Gesammtgehalt an Brom bestimmt und dabei im ersten Falle 28.44 pCt., im zweiten Falle 55.36 pCt. Brom gefunden, während sich für das Salz $C_6H_7BrN_2O$. HBr 28.17 pCt. und 56.33 pCt. berechnen.

Aus dem Aethylmethyloxypyrimidin lässt sich bei der geringeren Löslichkeit der Base das bromwasserstoffsaure Salz des Bromderivats nicht mehr so leicht darstellen. Es wurde daher Brom zur wässerigen Lösung der Base so lange hinzugefügt, bis keine Entfärbung mehr erfolgte, alsdann Ammoniak zugesetzt und verdampft. So wurde das freie Aethylmethylbromoxypyrimidin



in langen, farblosen, stark glänzenden Nadeln erhalten, die ziemlich schwer in Wasser, woraus sie umkrystallisirt werden, löslich sind und bei 194—195° schmelzen.

Gefunden:	C = 28.04,	H = 4.65,	N = 12.97,	Br = 37.33 pCt.
Berechnet:	C = 28.71,	H = 4.15,	N = 12.87,	Br = 36.87 »

Eine alkoholische Lösung der Base giebt mit alkoholischer Kalilauge einen in langen, weissen Nadeln krystallisirenden, in Wasser äusserst leicht, schwieriger in Alkohol löslichen Niederschlag des Kaliumsalzes, der beste Beleg dafür, dass in dem Bromproduct die Hydroxylgruppe noch enthalten ist. Das Salz besitzt die Zusammensetzung $C_7H_8BrKN_2O + H_2O$ und wird bei 100° wasserfrei.

Das wasserhaltige Salz verlor bei 100° 6.8 und 6.63 pCt. H_2O, berechnet 7.0 pCt. H_2O, ebenso lieferte dasselbe 13.76 pCt. K, berechnet 13.9 pCt. Das wasserfreie Salz gab 31.21 pCt. Br, berechnet 31.30 pCt. Br.

Das bereits beschriebene Phenylmethylchlorpyrimidin $C_{11}H_9N_2Cl$ [1]) wird durch Ammoniak in das Phenylmethylamidopyrimidin

[1]) Diese Berichte XVII, 2520.

$C_{11}H_9N_2 . NH_2$ übergeführt. Man erhitzt das Chlorid mit alkoholischem Ammoniak 15—20 Stunden in geschlossener Röhre auf 150—160°, dampft die vom ausgeschiedenen Salmiak filtrirte Lösung ein, verdünnt den Rückstand mit Wasser und zieht mit Aether aus. Es hinterbleibt ein nach kurzer Zeit zu kleinen Prismen erstarrendes Oel. Aus einem Gemisch von Benzol oder Petroleumäther umkrystallisirt bildet es bei 130° schmelzende Blätter oder Prismen, welche 71.36 pCt. Kohlenstoff und 6.03 pCt. Wasserstoff lieferten, während 71.35 pCt. Kohlenstoff und 5.94 pCt. Wasserstoff sich berechnen. Die Umsetzung des Chlorids zum Amid erfolgt nur sehr schwierig vollständig, und es ist daher die Reindarstellung des Amids mit Schwierigkeiten verknüpft. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Petroleumäther.

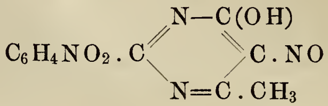
Das Chlorhydrat krystallisirt in flachen, leicht löslichen, bei 250° sich dunkel färbenden, bei 270° unter Zersetzung schmelzenden flachen Prismen. Das Jodhydrat fällt auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure zur wässrigen salzsauren Lösung nieder und krystallisirt aus mit Jodwasserstoffsäure angesäuertem heissen Wasser in gelben Prismen, welche schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser sich lösen und bei 190—200° unter langsamer Zersetzung schmelzen. Das Platindoppelsalz krystallisirt in feinen, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslichen gelben flachen Nadeln, die bei 217—218° unter Zersetzung schmelzen. Es ist wiederholt bei verschiedenen Darstellungen des Amids analysirt worden und lieferte: Pt = 24.46, 24.55, 24.64, 24.65, 24.82 pCt., ferner C = 33.81 pCt., H = 3.38 pCt., N = 11.7 pCt. Die Verbindung $(C_{11}H_9N_2 . NH_2 . HCl)_2PtCl_4$ verlangt Pt = 24.90 pCt., C = 33.89 pCt., H = 3.08 pCt., N = 10.8 pCt.

Beiläufig sei hier noch erwähnt, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Phenylmethyloxypyrimidin $C_{11}H_9N_2 . OH$ neben dem Chlorid sich noch phosphorhaltige Producte bilden, deren Reindarstellung jedoch nicht gelang.

Trägt man Phenylmethyloxypyrimidin in ein Gemisch von 3 Theilen rauchender Salpetersäure und 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure ein, so löst es sich unter Erwärmung und unter Entwickelung rother Dämpfe auf. Giesst man nach eintägigem Stehenlassen der Lösung dieselbe in kaltes Wasser, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der aus Eisessig in kleinen zu Warzen vereinigten gelben Nadeln krystallisirt, bei 230° erweicht, bei 238—243° schmilzt und vielleicht aus einem Dinitroproduct besteht. Die Analysen stimmen jedoch schlecht zu einer Verbindung $C_{11}H_8N_2O . (NO_2)_2 = C_{11}H_8N_4O_5$, besser zu einer von der Zusammensetzung $C_{11}H_8N_4O_4$, etwa $C_{11}H_8N_2O . NO_2 . NO$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Ber. für $C_{11}H_8N_4O_4$		Gefunden		Ber. für $C_{11}H_8N_4O_5$
C	50.76	50.64	51.21	48.19 pCt.
H	3.08	3.98	4.11	2.90 »
N	21.53	20.93	20.86	20.29 »

Wenn, wie es wahrscheinlich ist, die Zusammensetzung dieser Verbindung $C_{11}H_8N_4O_4$ sein sollte, so würde in ihr das Mononitroderivat der Nitrosoverbindung



vorliegen. Ich werde jedenfalls später auf dieses Product, das zu eingehenderer Untersuchung einladet, zurückkommen.

Bei der Reduction dieser Verbindung mit Zinn und Salzsäure gewinnt man keine fassbaren Producte, wohl aber lässt sie sich, wenn auch nicht bequem, durch Jodwasserstoffsäure reduciren. Man erwärmt das Nitroproduct mit 25—30 Theilen 50procentiger Jodwasserstoffsäure bis zum Eintritt der Reaction, entfernt die Flamme und erhält nach dem Erkalten glänzende braune rhombische Blättchen eines Perjodids. Dasselbe lässt sich nur aus Jodwasserstoffsäure umkrystallisiren, zersetzt sich bei 170—171° unter Abscheidung von Jod, schmilzt aber selbst bei 280° noch nicht. Beim Kochen mit Wasser spaltet es Jod ab. Aus diesem Perjodid lässt sich das Jodhydrat durch Zusatz von schwefliger Säure bereiten. Es bildet kleine gelbe Prismen, deren Zusammensetzung $C_{11}H_8N_2(NH_2)_2.2HJ$ gefunden worden ist. Es ist also thatsächlich bei der Reduction des Nitroproducts das Diamidophenylmethyloxypyrimidin entstanden.

Gefunden: C = 27.96 pCt., H = 3.77 pCt., J = 51.50 pCt.
Berechnet: C = 27.96 » H = 2.96 » J = 53.81 »

Aus der wässrigen Lösung des Jodhydrats scheidet Ammoniak die freie Base in goldglänzenden, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab, die bei 210° sich schwärzen und bei 232—240° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung der Base als $C_{11}H_8N_2O.(NH_2)_2$.

Gefunden: C = 61.16 pCt., H = 6.02 pCt., N = 26.8 pCt.
C = 62.55 » H = 6.09 »
Berechnet: C = 61.11 » H = 5.56 » N = 25.9 »

In Natronlauge ist die freie Base löslich. Das salzsaure Salz ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in gelben, bei 215—218°

schmelzenden Nadeln. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Wasser in gelben unschmelzbaren Nadeln.

Gefunden: C = 21.44 pCt., H = 2.47 pCt., Pt = 31.45 pCt.
Berechnet: C = 21.12 » H = 2.22 » Pt = 31.04 »

Es hat demnach die Zusammensetzung $C_{11}H_8N_2O(NH_2)_2 . 2HCl . PtCl_4$.

Auch bei Ausführung dieser Untersuchung bin ich von Hrn. Lifschütz auf's Eifrigste unterstützt worden.

---

497. Gerhard Krüss: Ueber das Atomgewicht des Goldes.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Junihefte des »Journal of the chemical society« erschien von Thorpe und Laurie eine Arbeit über das Atomgewicht des Goldes, nach welcher sich aus den Beziehungen zwischen Gold und Bromkalium, Silber, beziehungsweise Bromsilber im Mittel der Werth 196.852 für das Atomgewicht des Goldes ergab. Nach schon früher veröffentlichten Untersuchungen des Verfassers war das Atomgewicht dieses Elementes dahingegen gleich 196.64 anzunehmen.[1]) Gegenüber den grossen Differenzen der bisherigen Angaben über das Atomgewicht des Goldes besteht allerdings zwischen dem Thorpe-Laurie'schen und dem vom Verfasser gefundenen Werthe eine schon bessere Uebereinstimmung.

Immerhin war das Resultat von Thorpe und Laurie für mich zuerst um so mehr überraschend, als jene Forscher zu einem anderen Werthe gelangt waren gerade durch Untersuchung der Zusammensetzung des Kaliumauribromides, desselben Salzes, welches mir bei früherer Untersuchung einen etwas kleineren Werth geliefert hatte. Aus Folgendem ist nun ersichtlich, dass nicht die Thorpe-Laurie'sche Zahl 196.85, sondern der früher vom Verfasser vorgeschlagene Werth 196.64 für das Atomgewicht des Goldes vorzuziehen ist, dass sogar die Atomgewichtsbestimmungen von Thorpe und Laurie selbst für letzteren Werth sprechen und nur die Nichtberücksichtigung eines Faktors irrthümlicher Weise zu dem höheren Werthe 196.85 führte.

Thorpe und Laurie verfuhren in der Weise, dass sie eine eingewogene Menge Kaliumauribromid durch Erhitzen bis zur Gewichts-

---

[1]) G. Krüss: Untersuchungen über das Atomgewicht des Goldes, München 1886; Diese Berichte XX, 205; Ann. Chem. Pharm. 238, 30—77 und 242—275.

constanz zersetzten und durch verschiedenartige Analyse des rückständigen Gemenges von Gold und Bromkalium die Verhältnisse von Au : KBr, von Au : Ag und von Au : AgBr ermittelten. Einer näheren Untersuchung wurden die Eigenschaften des zu den Atomgewichtsbestimmungen verwendeten Kaliumgoldbromides von Thorpe und Laurie nicht unterworfen, weshalb ihnen folgende Thatsache, welche schon in den »Untersuchungen über das Gold« 3. Abhandlung [1]) mitgetheilt ist, entging.

Allerdings zeigt ein Kaliumauribromid, welches durch directes Zusammenbringen von Gold, Brom und Bromkalium dargestellt wurde, schon nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren constante Zusammensetzung; auch durch ferneres achtmaliges Umkrystallisiren konnte ich den Goldgehalt des Doppelsalzes nicht mehr verändern. [2]) Beim Auflösen der einzelnen Präparate zeigte es sich jedoch, dass sie alle dem Gewichte des angewandten Kaliumauribromides entsprechende, wenn auch höchst geringe Mengen von Gold ungelöst zurückliessen, dass das Golddoppelbromid in gleichmässiger Weise stets minimale Spuren von Metall als Verunreinigung enthielt. Trotz des vorsichtigsten Filtrirens der Lösung konnte dieses nicht vermieden werden, da nach dem Filtriren beim Auskrystallisiren wiederum reducirende Staubpartikelchen aus der Luft in die Flüssigkeit gelangten und Gold ausschieden, während das dem reducirten Metall entsprechende Brom und Bromkalium beim Absaugen der Krystalle in das Filtrat übergingen.

Um diesen Goldgehalt des Kaliumauribromides, welcher nicht zur Zusammensetzung des Salzes gehörte, genau in Rechnung bringen zu können, wurden schon früher von mir zwei grössere Versuche angestellt [3]). »Es wurden zusammen 44.02578 g Salz in warmem Wasser gelöst, filtrirt und die Goldflitterchen mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Bromreaction ausgewaschen. Als Goldrückstand ergaben sich 0.02197 g, entsprechend einem Procentgehalt von 0.0499 beigemengtem Gold im Kaliumauribromid.«

Dieser Goldgehalt wurde bei allen betreffenden Atomgewichtsbestimmungen, sowohl bei den angewandten Salz-, als auch den gefundenen Goldmengen in Rechnung gebracht, und so durch Analyse des Kaliumauribromides fast genau derselbe Werth für das Atomgewicht des Goldes wie durch Untersuchung der Zusammensetzung neutraler Goldchloridlösung gefunden [4]).

Thorpe und Laurie's Präparate von $KAuBr_4$ waren genau nach derselben Methode, wie diejenigen des Verfassers dargestellt

[1]) G. Krüss: Ann. Chem. Pharm. 238, 265.

[2]) Siehe die Atomgewichtsbestimmungen durch Ermittelung des Verhältnisses Au : KBr, Br_3; loc. cit. pag. 266.

[3]) loc. cit.

[4]) loc. cit. Annalen 238, 272.

worden; es ist deshalb kein Grund anzunehmen, dass dieselben kein Gold als Verunreinigung enthielten, um so mehr, als bis jetzt kein Kaliumauribromid bekannt ist, welches sich ohne Rückstand in Wasser löst. Der (verunreinigende) Goldgehalt ist fast immer der gleiche und beträgt nach obigen Analysen im Durchschnitt 0.0499 pCt. Wir müssen denselben deshalb auch an den Thorpe-Laurie'schen Zahlen als Correctur anbringen, denn jene $^5/_{100}$-Procente beeinflussen die Grösse des Atomgewichtes vom Gold immerhin auf einige Einheiten hinter dem Komma.

Da nach obigen Versuchen 44.02578 g Doppelsalz 0.02197 g beigemischtes Gold enthielten, so waren in der abgewogenen Substanz nur 44.00381 g reines $KAuBr_4$ vorhanden. In diesen mussten gemäss der Proportion 554.71 ($KAuBr_4$) : 196.64 (Au) 15.59898 g Gold enthalten sein. Die 44.02578 g Kaliumgoldbromidpräparate enthielten jedoch im Ganzen 15.62095 g Gold, woraus sich berechnet, dass das Gold, welches man direct durch Reduction aus festem Kaliumauribromid, ebenso wie Thorpe und Laurie gewinnt, 0.14064 pCt. Metall eingeschlossen hält, welches nicht zur Zusammensetzung eines $KAuBr_4$ gehört. Hiernach sind folgende Correctionen anzubringen.

1. Verhältniss von Au : KBr.

Nach Thorpe nnd Laurie entsprechen 37.49137 g Gold 22.61944 g Bromkalium.

Unter Berücksichtigung, dass 0.14064 pCt. des gewogenen Goldes nicht zur Zusammensetzung des Kaliumauribromides gehören, ergeben sich folgende Werthe:

Au	: KBr	= 37.43864	:	22.61944
		= 1.65515	:	1
[KBr	: H	= 118.79	:	1]
Au	: O	= 12.319276	:	1
Au	: H	= 196.616	:	1

Thorpe und Laurie fanden 196.876, während sich aus meinen früheren Versuchen, bei welchen Au : KBr auf ganz anderem Wege ermittelt wurde, 196.620 für das Atomgewicht des Goldes ergab.

2. Verhältniss von Au : Ag.

41.67403 g Gold sollen nach Thorpe und Laurie 22.79374 g Silber entsprechen, während sich nach Anbringung der Correction folgendes Verhältniss ergiebt:

Au	: Ag	= 41.61542	:	22.79374
		= 1.82574	:	1
[Ag	: H	= 107.66	:	1]
Au	: O	= 12.3155	:	1
Au	: H	= 196.559	:	1

3. Verhältniss von $Au : AgBr$.

Thorpe und Laurie theilen mit, dass 36.50997 g Gold 34.76060 g Bromsilber entsprechen. Durch Berücksichtigung, dass 0.14064 pCt. des gewogenen Goldes in Abzug zu bringen sind, resultirt folgendes Verhältniss:

$$
\begin{aligned}
Au : AgBr &= 36.45862 : 34.76060 \\
&= 1.04885 : 1 \\
[AgBr : H &= 187.42 : 1] \\
Au : O &= 12.31674 : 1 \\
Au : H &= 196.575 : 1
\end{aligned}
$$

Stellt man diese Resultate mit den bei meinen früheren Atomgewichtsbestimmungen des Goldes gewonnenen zusammen, so ergiebt sich:

Anzahl der Versuche	Durch das Verhältniss	gefundenes Atomgewicht	von
9	$Au : KBr_1 Br_3$	196.741	Krüss
5	$Au : Br_4$	196.743	»
4	$Au : Br_3$	196.619	»
8	$Au : Cl_3$	196.622	»
4	$Au : KBr_3$	196.620	»
8	$Au : KBr$	196.616	Thorpe und Laurie nach Anbringung obiger Correction
9	$Au : Ag$	196.559	»
8	$Au : AgBr$	196.575	»
55	Mittel . . .	196.637	

Am Ende meiner Untersuchung über das Atomgewicht des Goldes habe ich früher als richtigsten Werth die Zahl 196.64 bezeichnet[1]), und da sich nach obiger Zusammenstellung sogar unter Berücksichtigung der Thorpe-Laurie'schen Versuche 196.637 als Mittelwerth ergiebt, so glaube ich, dass wir nicht mit Thorpe und Laurie 196.852, sondern unverändert den Werth 196.64 als richtigsten Ausdruck für das Atomgewicht des Goldes anzunehmen haben.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 272.

498. Ludwig Hoffmann und Gerhard Krüss: Ueber die Sulfide des Goldes.

[I. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem durch verschiedene Untersuchungen des Einen von uns[1]) die Frage nach dem Atomgewicht des Goldes wohl als erledigt angesehen werden kann, hat das Studium dieses Metalles momentan desshalb besonderes Interesse, weil dieses Element ebenso wie Silber und Kupfer eine eigenthümliche Stellung im System einnimmt. Es steht mit Natrium zusammen in der ersten Gruppe des Systemes, während man es seinen Eigenschaften nach zum Mindesten mit ähnlichem Rechte in die achte Gruppe stellen könnte.

Die Eigenschaften der Goldverbindungen nähern dieses Element vielmehr den Gliedern der Platingruppe. Solche, welche das Gold, Silber, Kupfer, als Glieder der Natriumgruppe erscheinen lassen, sind bisher nur wenige bekannt. Zu ihnen ist vor Allem die Isomorphie einiger Kupfer- und Silbersalze mit denen des Natriums und Lithiums zu rechnen; vor Kurzem hat sich fernerhin durch Untersuchungen von Krüss[2]) ergeben, dass ein Aurooxyd in der That rein darstellbar und dann gleich dem Oxyde des Natriums vollständig in Wasser löslich ist. Es sei nun im Voraus bemerkt, dass gemäss folgender Untersuchung jenes Goldsulfid, welches die dem Na_2S analoge Zusammensetzung — Au_2S besitzt — ebenfalls in Wasser sehr leicht löslich ist. Die Constatirung derartiger Thatsachen mag vielleicht geeignet sein, die Stellung des Goldes in der ersten Gruppe des natürlichen Systemes zu befestigen. Was speciell vorliegende Mittheilung anbetrifft, so sei zunächst über die Sulfide des Goldes berichtet.

In grösseren Lehrbüchern der anorganischen Chemie sind zumeist drei Schwefelverbindungen des Goldes, das Aurosulfid — Au_2S —, das Auroaurisulfid — Au_2S_2 — und das Aurisulfid — Au_2S_3 — aufgeführt. Gmelin-Kraut[3]) bespricht das Aurosulfid und Aurisulfid als Verbindungen, deren Existenz noch zu bezweifeln ist. Dagegen ist er nach bisherigen Arbeiten, ebenso wie Andere der Ansicht, dass ein Auroaurisulfid in der That existire. Betrachtet man jedoch die Analysen, welche durch verschiedene Autoren von dieser Verbindung

---

[1]) Gerhard Krüss: Ann. Chem. Pharm. 237, 274; 238, 30; 238, 242. Diese Berichte XIX, 2541; XX, 205; XX, 211.

[2]) Untersuchungen über das Atomgewicht des Goldes. München 1886.

[3]) Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie III, 1013.

ausgeführt wurden, so sieht man, dass die sehr schwankenden Resultate derselben durchaus noch keine sichere Stütze für die Existenz des Auroaurisulfides bieten können.

Auffällig ist es, dass die zuletzt über die Schwefelverbindungen des Goldes ausgeführte Untersuchung, welche Schrötter und Priwoznik[1]) im Jahre 1874 publicirten, zumeist in den Handbüchern der Chemie nicht berücksichtigt ist. Schrötter und Priwoznik kamen zu dem Schluss, dass keine der von früheren Autoren beschriebenen Schwefelverbindungen des Goldes rein darstellbar sei, eventuell existire. Deshalb wissen wir bis heute überhaupt noch nicht, ob in der That wirkliche Verbindungen zwischen Gold und Schwefel beständig sind und welche Zusammensetzung dieselben eventuell besitzen. Bevor über die Ergebnisse dieser Untersuchung berichtet sei, möge kurz erwähnt werden, wie die Reinigung der einzelnen unten analysirten Producte vorgenommen wurde.

Vor Allem galt es, den Goldsulfiden beigemengten Schwefel möglichst vollständig zu entziehen, welche Operation in der That bedeutend schwieriger auszuführen war, als die Entziehung des Schwefels aus den Sulfiden anderer Metalle. Es wurde, wie gewohnt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether, Schwefelkohlenstoff gewaschen. Nahm man jedoch diese Operation auf dem Filter vor, so ballte sich der Niederschlag stets derartig zusammen, dass er nicht genügend von Schwefelkohlenstoff durchtränkt werden konnte. Selbst wenn man auf diese Weise lange Zeit mit Schwefelkohlenstoff gewaschen hatte, so konnte stets nach anderer Methode noch freier Schwefel in der Substanz nachgewiesen werden. Ferner war es schwer, aus den zusammengeballten Massen, welche auf der Waschflüssigkeit schwammen, den Schwefelkohlenstoff durch Aether vollständig zu verdrängen. Es wurde deshalb in der Weise verfahren, dass man das Auswaschen der Niederschläge nicht auf dem Filter vornahm, sondern dieselben in Bechergläsern mit den Extractionsmitteln unter fortgesetztem Umschwenken digerirte. Hierauf liess man den Niederschlag absitzen, decantirte die Flüssigkeit, digerirte abermals und konnte so durch wiederholte Behandlung der Substanz mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, hierauf wieder mit Aether dieselbe fast vollständig frei von beigemengtem freien Scuwefel erhalten. Es wurde dieser Reinigungsmethode deshalb eingehender Erwähnung gethan, weil aus den bisherigen Mittheilungen nicht hervorgeht, mit welcher Zähigkeit Goldsulfide beigemengten Schwefel zurückhalten und frühere Autoren deshalb vielleicht auch nicht besondere Sorgfalt auf die Reinigung der zu analysirenden Goldsulfide legten.

[1]) Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften in Wien 1874, 165.

I. Aurosulfid.

Als Berzelius[1]) Schwefelwasserstoff in eine siedende Goldchloridlösung einleitete, erhielt er einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher ungefähr 7 pCt. Schwefel enthielt, und da sich für ein Au_2S ein Schwefelgehalt von 7.52 pCt. berechnet, so sprach er den Niederschlag als Goldsulfür an. Ungefähr 25 Jahre später theilt Levol[2]) mit, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in siedende Goldchloridlösung alles Gold reducirt wird und hierbei folgender Vorgang stattfindet:

$$8\,AuCl_3 + 3\,H_2S + 12\,H_2O = 8\,Au + 24\,HCl + 3\,H_2SO_4.$$

Auch nach der Mittheilung von Schrötter und Priwoznik giebt es kein Aurosulfid.

Da die Frage seiner Existenz durch Mittheilungen der Analysen von Berzelius aufgeworfen wurde, und Levol's Untersuchungen unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen ganz das Gegentheil von den Berzelius'schen Resultaten ergeben hatten, so galt es zunächst zu entscheiden, welcher Vorgang beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in siedende Aurichloridlösung, stattfindet. Es wurde zunächst in neutrale Goldchloridlösung, welche durch Zersetzung von Thomsen's[3]) »sogenanntem« Golddoppelchlorid mit Wasser erhalten worden war, Schwefelwasserstoff in der Siedehitze eingeleitet:

Nummer des Versuches	Angewandte Concentration der Aurichloridlösung (ausgedrückt in Grammen $AuCl_3$ in einem Liter)	Gefundene Procente Schwefel	Für Au_2S berechnete Procente Schwefel
I.	4.1710	2.19	7.52
II.	3.6783	2.44	
III.	3.6783	5.39	
IV.	3.6783	2.25	
V.	3.6783	2.39	
VI.	2.0855	8.62	

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass selbst bei Anwendung gleicher Concentration und scheinbar gleichen Versuchsbedingungen, wie sie bei den Versuchen II.—V. herrschten, wechselnde Resultate erhalten wurden. Allerdings gab Versuch VI, bei dem eine bedeutend geringere Concentration zur Anwendung kam, eine Substanz

---

[1]) Gmelin-Kraut: Handbuch der Chemie III, 1013.

[2]) Annal. Chim. Phys. [3] 30, 356. — Jahresbericht 1850, 333.

[3]) Journ. f. pract. Chemie 1876, 337.

mit annähernd dem für Au_2S berechneten Procentgehalt an Schwefel; jedoch auch auf diese Weise konnten nur Producte von wechselnder Zusammensetzung erhalten werden.

Es wurde nun versucht, Schwefelwasserstoff in siedende salzsaure Goldchloridlösung einzuleiten:

Nummer des Versuches	Angewandte Concentration der Aurichloridlösung (ausgedrückt in Grammen $AuCl_3$ in einem Liter)	Gefundene Procente Schwefel	Für Au_2S berechnete Procente Schwefel
I.	4.1710	2.21	7.52
II.	3.6783	12.6	
III.	3.6783	12.28	
IV.	1.6267	4.61	

Also auch aus saurer Lösung konnte unter keinen Umständen ein Körper von constanter Zusammensetzung gewonnen werden. Alle Producte zeigten jedoch einen Gehalt an Schwefel, was um so auffälliger war, als Levol sagt, dass Goldchloridlösung in der Siedehitze durch Schwefelwasserstoff zu metallischem Gold reducirt wird. Obige Resultate konnten nur dadurch Erklärung finden, dass die Flüssigkeit beim Einleiten von Schwefelwasserstoff an der Stelle, wo sich der Niederschlag erzeugt, etwas durch das einströmende Gas abgekühlt wird und so in wechselnden Mengen neben Gold das später zu beschreibende Auroaurisulfid gebildet wird. Deshalb wurde folgender Versuch angestellt. In eine im lebhaftesten Sieden befindliche Aurichloridlösung liess man aus einem Tropftrichter gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser eintropfen. Hierbei wurde in der That alles Goldchlorid zu metallischem Gold reducirt; der erhaltene Niederschlag enthielt keine Spur von Schwefel. Gegen Levol's Angaben ist deshalb kein Einwand zu machen und die Resultate von Berzelius lassen sich nur in der Weise erklären, dass, wie oben angegeben, dem Gold noch Auroaurisulfid beigemischt war und Berzelius zufällig gerade ein Gemenge erhielt, welches der Zusammensetzung des Au_2S ent-entsprach. Hieraus ist auch ersichtlich, dass Schrötter und Priwoznik bei der Darstellung des vermeintlichen Aurosulfides nach Berzelius' Methode Producte von wechselnder Zusammensetzung erhielten.

Da auf obigem Wege alle Versuche fehlschlugen, ein Aurosulfid durch Reduction einer Auriverbindung mittels Schwefelwasserstoff zu erhalten, so sollte jetzt versucht werden, ob man nicht zu einem Auro-

sulfid gelangen könnte, wenn man direct eine reine Auroverbindung als Ausgangsmaterial wählte.

Von allen beschriebenen Auroverbindungen erscheint das Aurocyanid die beständigste zu sein, und es konnte in der That durch geeignete Behandlung desselben ein Aurosulfid erhalten werden.

Nach der Methode von Himly[1]) wurde Aurichloridlösung mit Cyankalium versetzt, bis die Flüssigkeit vollständig farblos war, die Lösung des entstandenen Kaliumaurocyanids auf dem Wasserbade sehr concentrirt, hierauf verdünnte Salzsäure hinzugefügt und wiederum etwas eingedampft. Das hierbei sich ausscheidende gelbe Aurocyanid wurde nach völligem Auswaschen mit heissem Wasser gerade mit soviel Cyankalium versetzt, dass eben vollständige Lösung eintrat und in Letztere bis zur vollständigen Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Flüssigkeit war klar geblieben; als man jedoch Salzsäure im Ueberschuss hinzufügte und erwärmte, färbte sie sich zunächst braun. Erhitzte man nun die Flüssigkeit zum Kochen, so schied sich aus derselben ein schwerer Niederschlag aus, welcher sich schnell absetzte. Derselbe wurde filtrirt, mit Salzsäure haltendem Wasser gewaschen, hierauf mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder mit Aether behandelt. Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung mehrerer bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Producte, nachdem man Letztere ohne vorheriges Trocknen oxydirt und hierauf das Verhältniss ihres Gehaltes an Gold zum Schwefel ermittelt hatte:

	I.	II.	III.
Gewogene Gramm Gold	0.28169	1.32426	0.76493
Gewogene Gramm Baryumsulfat . .	0.18003	0.83026	0.49175
Berechnete Gramm Schwefel . . .	0.02475	0.11412	0.06759
Gefundene Procente Gold	91.92	92.07	91.88
Berechnete Procente Gold		92.48	
Gefundene Procente Schwefel . . .	8.08	7.93	8.12
Berechnete Procente Schwefel . . .		7.52	

Hieraus geht hervor, dass in der That ein Aurosulfid von constanter Zusammensetzung dargestellt werden kann. Es zeigte sich jedoch, dass diesem Sulfide die letzten Reste des beigemengten Schwefels nur ausserordentlich schwierig, selbst nach längerer Be-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 42, 157.

handlung mit Schwefelkohlenstoff entzogen werden können, weshalb die gefundenen Procentzahlen für Schwefel zumeist um einige Zehntel zu hoch ausfielen.

Es wurde nun nochmals versucht, möglichst reines Aurosulfid zu erhalten, um dasselbe im trockenen Zustande zur Analyse zu bringen. Das erhaltene Product wurde über Phosphorpentoxyd gelegt und liegen gelassen, bis Gewichtsconstanz eintrat. Durch einen Vorversuch zeigte es sich, dass die Substanz, trotzdem dass Phosphorpentoxyd kein Wasser mehr zu entziehen vermochte, noch eine geringe Menge Feuchtigkeit enthielt. Deshalb wurde durch Erhitzen mit Bleichromat eine Wasserbestimmung ausgeführt, welche einen Gehalt von 1.49 pCt. Wasser im Aurosulfid ergab. Zu gleicher Zeit wurden noch zwei Analysen der sorgfältig gereinigten Substanz vorgenommen, bei welchen bei der einen die trockene Substanz in einen Tiegel eingewogen und hierauf geglüht wurde. Es ergab sich dann aus dem Gewichtsverlust, welcher dem Gehalt des Aurosulfides an Wasser und Schwefel entsprach, der Gehalt des Sulfides an Schwefel, indem man zugleich den oben bei der Verbrennung gefundenen Wassergehalt berücksichtigte. Bei der anderen Analyse wurden Gold als solches, Schwefel als Baryumsulfat gewogen, nachdem das Sulfid zuvor oxydirt worden war. So wurden als Mittelwerthe zweier Analysen folgende Procentzahlen für Gold und Schwefel im Aurosulfid gefunden:

	Gefundene Procente	Berechnete Procente
Gold	92.31	92.48
Schwefel	7.69	7.52

Auch diese Analysen lassen keinen Zweifel an der Existenz des Goldsulfürs.

Das Aurosulfid ist im trockenen Zustande braunschwarz, feucht jedoch besitzt es stahlgraue Farbe; auf Porcellan giebt es einen schwarzen Strich. Im frisch gefällten Zustand ist es sehr leicht zu einer braunen Flüssigkeit löslich. Wäscht man deshalb das durch Salzsäure aus einer Schwefelwasserstoff haltenden Kaliumaurocyanidlösung gefällte Aurosulfid nicht mit salzsäurehaltigem Wasser, sondern mit gewöhnlichem Wasser aus, so geht dasselbe schnell durch das Filter, sowie die Säure so ziemlich verdrängt ist. Das Aurosulfid besitzt nur im frisch gefällten Zustande die Eigenschaft sich im Wasser zu lösen, welche braune Flüssigkeit im durchscheinenden Lichte vollständig klar erscheint und keine kleine Partikelchen aufgeschlämmt enthält. Fügt man Salzsäure hinzu, so fällt gemäss der

Darstellungsweise des Sulfides Aurosulfid wieder aus. Ebenso ist man im Stande, dieses Sulfid aus seinen Lösungen durch Chlorkalium, Chlornatrium und andere Salze auszufällen. Wie schon oben in der Einleitung darauf hingewiesen wurde, ist die Löslichkeit des Au_2S in Wasser wohl eine Thatsache, welche geeignet sein mag, die Zugehörigkeit des Goldes zur Natriumgruppe zu befestigen. Die Oxyde und Sulfide des Kupfers und Silbers von der Verbindungsform R_2S zeigen bekanntlich nicht derartige Löslichkeit in Wasser, sondern es sind nur das Aurooxyd[1]) und Aurosulfid gleich den Natriumverbindungen in Wasser löslich. Dieses bestätigt die Behauptung Mendelejeff's, dass das erste und letzte Glied einer Gruppe des Systems unter einander mehr Aehnlichkeit in Bezug auf die Eigenschaften ihrer Verbindungen besitzen, als das erste und letzte Glied mit den Elementen der mittleren Reihen.

Ist das Aurosulfid einmal über Phosphorpentoxyd getrocknet, so löst sich dasselbe nicht mehr in Wasser, sondern lässt sich nur in höchst feiner Vertheilung suspendiren, so dass die Flüssigkeit Fluorescenzerscheinungen aufweist und in auffallendem Lichte hellgraubraun, in durchfallendem Lichte blau erscheint.

Das Aurosulfid wird weder durch Kochen mit verdünnter, noch concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure angegriffen. Es ist leicht oxydirbar durch Königswasser, Salzsäure und chlorsaures Kalium und andere Oxydationsmittel. Bromwasser löst Aurosulfid allmählich unter Bildung von $AuBr_3$ und H_2SO_4 auf.

Monosulfide der Alkalien lösen das Goldsulfür nur langsam und in geringem Maasse, während Bi- und Polysulfide mit Leichtigkeit vollständige Lösung bewirken. Bedient man sich keines Ueberschusses von Polysulfid, so erhält man Lösungen von Sulfosalzen, welche grüne Farbe besitzen; bei Ueberschuss des Lösungsmittels erhält man solche von gelber Farbe. Doppelsalze des Aurosulfids von constanter Zusammensetzung konnten noch nicht erhalten werden.

Kalilauge greift das Aurosulfid selbst beim Kochen nicht an. Es unterscheidet sich hierdurch dieses niedere Sulfid von dem später zu beschreibenden Auroaurisulfid, welch' Letzteres beim Kochen mit Kalilauge in Gold, Goldsulfid-Schwefelkalium und Goldoxydkalium zerlegt wird.

In Cyankaliumlösung löst sich das Aurosulfid leicht zu einer klaren Flüssigkeit auf. Hierdurch ist der Weg gegeben, aus dem Sulfide den Schwefel, dessen letzte Mengen durch Schwefelkohlenstoff schwer entzogen werden können, vollständig zu entfernen. Behandelt man schwefelhaltiges Aurosulfid mit Cyankalium bei gelinder Wärme, so geht die Auroverbindung in Lösung, während Schwefel ungelöst

---

[1]) loc. cit.

zurückbleibt. Man filtrirt und fällt durch Kochen der Cyankaliumlösung des Aurosulfids mit Salzsäure das Sulfid in reinem Zustande aus; eventuell kann man diesen Reinigungsprocess wiederholen.

Erhitzt man das gereinigte Aurosulfid im Röhrchen, so wird der Schwefel theilweise zu schwefliger Säure oxydirt, zum Theil destillirt derselbe zusammen mit dem geringen Wassergehalt des Sulfides in den kälteren Theil des Rohres. Schon bei niedriger Temperatur verliert die Substanz ihren Schwefel und man kann dieselbe durch längeres Erhitzen auf 240^0 in Gold verwandeln. Demgemäss entzündet sich das Aurosulfid schon bei gelinder Temperatur im Sauerstoffstrom und zerfällt momentan in Gold und schweflige Säure. Im Wasserstoffstrom wird es unter geringer Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu Gold reducirt, während selbst bei vorsichtigem Erhitzen ein grosser Theil des Schwefels als solcher heraussublimirt; es zeigt sich auch hier wieder, dass die Affinität des Schwefels zum Gold eine sehr schwache ist.

Im wasserfreien Salzsäurestrom erhitzt, sublimirte der Schwefel vollständig aus dem Aurosulfid heraus, ohne dass die geringste Bildung von Schwefelwasserstoff bemerkt wurde.

---

499. Peter Klason: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff und von Schwefel auf Kohlenchlorid[1]).

(Eingegangen am 1. August).

Es ist bekannt, dass bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelkohlenstoff wenig von Chlor angegriffen wird. Bei Anwesenheit von Chlorüberträgern wie Jod, Antimon- und Molybdänchlorid und wohl mancher anderer Verbindungen greift Chlor auch bei gewöhnlicher Temperatur den Schwefelkohlenstoff momentan an, so dass bei genügender Menge von Chlor die Verbindung schliesslich vollständig in Kohlenchlorid übergeführt wird. Wird aber die Zufuhr von Chlor abgebrochen, noch bevor dieser Punkt eingetreten ist, so finden sich auch in dem Reactionsproduct intermediäre Verbindungen, sogenannte Kohlenschwefelchloride. In grösster Menge treten solche Zwischenproducte auf bei Anwendung von Jod. Solche sind wohl nicht ganz ausge-

[1]) Uebersetzung einer im Jahre 1885 in schwedischer Sprache erschienenen Abhandlung: Oefver Chlors inverkan på Kolsvafla och öfver Thiophosgen: Acta Univ. Lundensis tom XXI.

schlossen bei Anwesenheit von anderen Chlorüberträgern, treten aber hier jedenfalls nur in sehr untergeordneter Menge hervor. Das ganze Verhalten lehrt aber, dass bei directer Ueberführung von Schwefelkohlenstoff in Kohlenchlorid durch Chlor dieses in verschiedenen auf einander folgenden Reactionsstufen stattfindet.

In dieser Abhandlung werde ich versuchen, diese Reactionsstufen bei der Ueberführung von Schwefelkohlenstoff in Kohlenchlorid, wie auch umgekehrt von Kohlenchlorid in Schwefelkohlenstoff experimentell anzugeben.

Als geschichtliches mag hier kurz erwähnt werden, dass das am nächsten liegende Zwischenproduct, Thiophosgen, natürlich schon früh den Gegenstand für Darstellungsversuche bildete.

Zuerst wurde dieser Versuch von Kolbe im Jahre 1843 gemacht. Wiewohl nun später Rathke zeigte, dass Kolbe's Thiophosgen höchstens nur eine Spur dieser Verbindung enthielt, war doch diese Arbeit bekanntlich der Anfang seiner Synthese der Essigsäure, welche seiner Zeit so viel Aufmerksamkeit erweckte.

Rathke (Ann. Chem. Pharm. 167, S. 195) ist dem Ziel bedeutend näher gerückt. Er zeigte, dass bei Anwesenheit von einer Spur Jod Schwefelkohlenstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur momentan angegriffen wird und dass dabei als Zwischenproduct Perchlormethylmercaptan[1]), CCl_4S, und ein Körper von der Zusammensetzung $C_2Cl_6S_3$ entstehen.

Schliesslich mag erwähnt werden, dass Gustavson (diese Berichte III, 989) angegeben hat, dass bei Erhitzung von Kohlenchlorid mit Schwefel bei 180—200° unter anderen Producten Chlorschwefel und Thiocarbonylchlorid gebildet werden.

Darstellung von Trichlormethylschwefelchlorid (Perchlormethylmercaptan).

Rathke's (loc. cit.) Darstellungsmethode habe ich einige zweckmässige Aenderungen gegeben. In einen Kolben mit trockenem, eine Spur Jod haltendenden Schwefelkohlenstoff wird trockenes Chlorgas eingeleitet, bis auf 1 Molekül Schwefelkohlenstoff nahe 5 Atome Chlor gekommen sind. Die Absorption des Chlors ist immer vollständig und

[1]) Da Perchlormethylmercaptan nach der Formel $CCl_3.SCl$ zusammengesetzt ist und der »typische Wasserstoff« somit auch durch Chlor vertreten, ist es vielleicht systematisch weniger zweckmässig, den Körper als ein »Mercaptan« aufzufassen. Seine chemischen Eigenschaften sind denen des Schwefelchlorides sehr ähnlich und wäre es somit am geeignetsten, diesen Körper als Derivat des Schwefelchlorides aufzufassen. Ich werde daher im Folgenden diesen Körper Trichlormethylschwefelchlorid oder auch wohl Perchlormethylschwefelchlorid nennen.

momentan. Man hält den Kolben während der ganzen Operation durch kaltes Wasser abgekühlt. Das Reactionsproduct wird durch Schütteln mit Wasser und zwei- bis dreimalige Destillation mit Wasserdämpfen von Schwefelchlorid befreit. Wenn das übergegangene Oel nach längerer Berührung mit kaltem Wasser keine Wolken von Schwefel absetzt, ist es von Chlorschwefel ganz frei. Das Oel wird nun destillirt, bis die Siedetemperatur 146° erreicht ist. Der Rückstand in der Retorte ist dann nahezu reines Trichlormethylschwefelchlorid. Will man die Verbindung völlig rein haben, so wird sie erst durch etwas Zinnchlorürlösung von Jod befreit und nachher im Vacuum fractionirt, bis constante Siedetemperatur erreicht ist.

Trichlormethylschwefelchlorid ist ein gelbes Oel von äusserst unangenehmem und intensivem Geruch. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 149°. Rathke giebt 146.5—148° an. Vol. Gew. bei 0° = 1.722, bei 11° = 1.7049 und bei 17.5° = 1.6953.

Einwirkung von Chlor auf Trichlormethylschwefelchlorid.

Die reine von Jod völlig befreite Verbindung absorbirt Chlor in nicht unbedeutenden Mengen. Bei darauf folgender Erhitzung geht aber das Chlor zum grössten Theile wieder fort. Enthält aber die Verbindung eine Spur freies Jod, so wird sie leicht bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlor in Kohlenchlorid und Chlorschwefel übergeführt nach der Formel $CCl_3SCl + Cl = CCl_4 + SCl$. Trichlormethylschwefelchlorid und Schwefelkohlenstoff verhalten sich somit zum Chlor insofern in derselben Weise, als ohne einen Chlorüberträger nur Absorption, bei Gegenwart von Jod aber momentane Einwirkung stattfindet.

Einwirkung von Schwefel auf Trichlormethylschwefelchlorid.

Wirken genügende Mengen Schwefel auf Trichlormethylschwefelchlorid bei etwa 220°, so sind die Reactionsproducte beinahe ausschliesslich Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel. Bei niedrigeren Temperaturen treten aber auch andere intermediäre Producte auf, namentlich Kohlenchlorid, Thiophosgen, Perchlormethyldisulfid und Perchlormethyltrisulfid. Die Reaction wurde bei 150—160° vorgenommen. Das Reactionsproduct wurde in folgender Weise verarbeitet. Bei Destillation im Wasserbade gingen Schwefelkohlenstoff, Thiophosgen und Kohlenchlorid über. Thiophosgen wurde durch Bildung von Phenylsenföl mit Anilin nachgewiesen. Nachdem Thiophosgen durch schwefligsaures Kali zerstört war, konnten Schwefelkohlenstoff und Kohlenchlorid leicht von einander getrennt und erkannt werden. Der Rückstand der Retorte wurde im Dampfstrome destillirt. Hierbei gingen Kohlenchlorid und unverändertes Trichlormethylschwe-

felchlorid über und wurde zugleich der Chlorschwefel zerstört. Es blieb in der Retorte ein gelbes, dickflüssiges, beinahe geruchloses Oel zurück. Dieses wurde im Vacuum destillirt, bis beinahe nur Schwefel in der Retorte zurückblieb. Das übergegangene wurde durch Fractioniren im Vacuum in zwei Theile getrennt. Der eine destillirte im Vacuum bei etwa 135° und war das später genannte Perchlormethylbisulfid, $CCl_3S_2CCl_3$. Der andere siedete bei etwa 190°. Mit Wasser übergossen, krystallisirte er nach einiger Zeit theilweise. Gereinigt zeigte er sich identisch mit Rathke's Körper $C_2Cl_6S_3$. Es ist, wie ich später zeigen werde, Perchlormethyltrisulfid.

Es ist somit deutlich, dass bei Einwirkung von Schwefel auf Trichlormethylschwefelchlorid das primäre Product aus Perchlormethyldisulfid besteht:

$$2\,CCl_3SCl + S_2 = CCl_3S_2CCl_3 + S_2Cl_2.$$

Perchlormethyldisulfid geht theilweise durch Schwefel in Trisulfid über. Die übrigen bei der Reaction erhaltenen Verbindungen entstehen wahrscheinlich durch Zersetzung von diesen beiden.

Das Verhalten von Trichlormethylschwefelchlorid bei Erhitzung.

Schon bei dem Siedepunkt des Trichlormethylschwefelchlorides tritt theilweise Zersetzung ein. Diese wird natürlich grösser, je höher die Temperatur steigt. Die Zersetzungsproducte sind genau dieselben wie bei Einwirkung von Schwefel. Es lässt sich daraus mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass Trichlormethylschwefelchlorid primär in Kohlenchlorid und Schwefel nach der Formel $CCl_4S = CCl_4 + S$ zersetzt wird.

Einwirkung von Silberstaub auf Trichlormethylschwefelchlorid. Perchlormethyldisulfid.

Wurde Trichlormethylschwefelchlorid mit Silberstaub in grosser Menge behandelt, so findet nach Rathke (loc. cit.) lebhafte Erhitzung statt, welche bei Anwendung überschüssigen Silbers sich bis zum Erglühen steigern konnte. Bei darauf folgender Erhitzung destillirte unter anderem auch Thiophosgen. Die Ausbeute war aber gering. Nach Rathke wird Thiophosgen nach folgender Gleichung erhalten: $CCl_4S + Ag_2 = CCl_2S + 2\,AgCl$. Ich habe diese Reaction wiederholt. Ist Trichlormethylschwefelchlorid rein, namentlich vollständig frei von Chlorschwefel, so findet die Einwirkung von Silberstaub beinahe ohne merkbare Wärmeentwickelung statt. Das Oel wurde einige Zeit mit Silberstaub in Berührung gelassen, wobei das Chlorid im Ueberschuss vorhanden war. Nachher wurde das überschüssige Trichlormethyl-

schwefelchlorid im Dampfstrome überdestillirt. Es blieb in der Retorte ein gelbes Oel zurück, welches aus Perchlormethylbisulfid $CCl_3S_2CCl_3$ bestand. Die Verbindung geht kaum mit Wasserdämpfen über, destillirt aber unzersetzt im Vacuum bei etwa 135°.

Perchlormethyldisulfid ist ein gelbgefärbtes, dickflüssiges Oel, von schwachem terpentinähnlichen Geruch. Bei Destillation unter gewöhnlichem Druck wird die Verbindung grösstentheils zersetzt, wobei unter anderen Producten auch Thiophosgen und Trichlormethylschwefelchlorid gebildet worden. Wahrscheinlich ist somit die Zersetzungsgleichung folgende:

$$CCl_3S_2CCl_3 = CCl_3SCl + CCl_2S.$$

Rathke's Thiophosgen ist somit eigentlich erst durch Zersetzung von in erster Hand entstandenem Perchlormethylbisulfid gebildet.

Perchlormethyltrisulfid, $CCl_3S_3CCl_3$.

Wie schon erwähnt, erhielt Rathke diesen Körper in dem Rückstand bei Destillation von Trichlormethylschwefelchlorid bei gewöhnlichem Drucke. Er nimmt an, dass dieser Körper direct entsteht bei Chlorirung von Schwefelkohlenstoff. Dass das nicht der Fall ist, habe ich schon gezeigt. Wird Perchlormethyldisulfid mit Schwefel bei etwa 170° erhitzt, so entsteht eine dicke Flüssigkeit, die, mit Wasser übergossen, zum Theil allmählich krystallisirt. Die Krystalle sind identisch mit Rathke's Körper $C_2Cl_6S_3$. Rathke theilt dieser Verbindung folgende Constitutionsformel zu $S<^{CCl_2 . SCl}_{CCl_2 . SCl}$. Der obigen Synthese zufolge ist es wohl aber wahrscheinlicher, dass die Verbindung Perchlormethyltrisulfid ist. Die Verbindung destillirt im Vacuum beinahe unzersetzt bei etwa 190°. Bei gewöhnlichem Drucke erhitzt, wird sie aber zersetzt. Als Zersetzungsproducte habe ich folgende Körper erkannt: Schwefelkohlenstoff, Kohlenchlorid, Thiophosgen, Trimethylschwefelchlorid und Chlorschwefel.

Die primäre Zersetzungsgleichung ist daher wahrscheinlich folgende $CCl_3S_3CCl_3 = CCl_3SCl + CCl_2S + S.$

Das Verhalten von Trichlormethylschwefelchlorid gegen Reductionsmittel.

Darstellung von Thiophosgen.

Zur Darstellung von grösseren Mengen Thiophosgen ist Rathke's Methode nicht geeignet. Das einzige Mittel, um Trichlormethylschwefelchlorid zu Thiophosgen zu reduciren, habe ich in Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure gefunden. Die Operation wird zweckmässig in folgender Weise angestellt. In einer geräumigen Retorte wird Zinn in concentrirter Salzsäure wenigstens zum Theil gelöst, worauf durch einen Scheidetrichter eine entsprechende Menge von Trichlormethylschwefelchlorid

zugesetzt wird. Es entsteht eine lebhafte Reaction, und in die Vorlage destillirt ein Gemisch von Thiophosgen und Trichlormethylschwefelchlorid über. Man nimmt zweckmässig nur etwa 200 g Trichlormethylschwefelchlorid jedes Mal in Arbeit. Aus dem in die Vorlage übergegangenen Oel wird das Thiophosgen abdestillirt und der Rückstand in ähnlicher Weise behandelt. Durch sorgfältige Rectification kann die Verbindung in völlig reiner Form erhalten werden und siedet dann bei 73.5°.

Thiophosgen gleicht im Aeusseren dem Perchlormethylschwefelchlorid vollständig und afficirt die Respirationsorgane auf's Heftigste. Sein Volumgewicht in Gasform ist bei Erhitzung mit Amylalkohol nach Meyer's Methode 4.05; ber. 3.98. Allmählich geht es in die von Rathke beschriebene polymere Form über.

Das Verhalten von Thiophosgen zu Chlor.

Es ist schon gezeigt, dass Trichlormethylschwefelchlorid sowohl wie Schwefelkohlenstoff durch Chlor eigentlich nur bei Gegenwart von Chlorüberträgern angegriffen werden. Zu Thiophosgen addirt sich dagegen Chlor momentan schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Gegenwart von Chlorüberträgern zu Trichlormethylschwefelchlorid. Es ist dadurch leicht erklärlich, dass Thiophosgen nicht oder doch nur spurenweise in den Chlorirungsproducten von Schwefelkohlenstoff vorhanden ist.

Das Verhalten von Thiocarbonylchlorid bei Erhitzung.

Thiophosgen ist ziemlich resistent gegen Hitze. Bei mehrstündiger Erhitzung bis 200° wird nur ein kleiner Theil zersetzt. Unter den dabei entstandenen Producten konnten Schwefelkohlenstoff, Kohlenchlorid und kleine Mengen von wahrscheinlich Trichlormethylschwefelchlorid erkannt werden. Es ist dadurch leicht erklärlich, dass bei Erhitzung von Schwefelkohlenstoff und Kohlenchlorid mit einander keine intermediären Producte entstehen können, was auch ein besonderer Versuch bestätigte.

Das Verhalten von Thiophosgen zum Schwefel. Chlorthiocarbonylschwefelchlorid, CClS . SCl.

Erhitzt man Thiophosgen mit Schwefel im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 130—150°, so tritt eine Addition von Schwefel ein, es bildet sich Chlorthiocarbonylschwefelchlorid, eine Verbindung, welche zum Thiophosgen in demselben Verhältniss steht wie Trichlormethylschwefelchlorid zum Kohlenchlorid. Diese Verbindung wurde durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigt. Sie geht dabei bei etwa 140° über als ein gelbes Oel von milderem Geruch als Thiophosgen oder Trichlormethylschwefelchlorid.

Das Verhalten von Chlorthiocarbonylschwefelchlorid zu Chlor.

Das Chlorthiocarbonylschwefelchlorid wird von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Chlorüberträger momentan angegriffen. Das Product ist Trichlormethylschwefelchlorid. Wahrscheinlich entsteht hierbei in erster Linie Thiophosgen

$$1.\quad CClS\,.\,SCl + Cl = CCl_2S + SCl,$$
$$2.\quad CCl_2S + Cl_2 = CCl_3SCl.$$

Das Verhalten von Chlorthiocarbonylschwefelchlorid zu Schwefel.

Werden diese Körper mit einander bei etwa 160° erhitzt, so sind die überwiegenden Reactionsproducte Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel

$$CClS\,.\,SCl + S_2 = CS_2 + S_2Cl_2.$$

Die verschiedenen Reactionsstufen bei Ueberführung von Schwefelkohlenstoff in Kohlenchlorid durch Chlor.

Als solche Reactionsstufen sind mit Sicherheit Trichlormethylschwefelchlorid und Thiophosgen nachgewiesen. Es ist aber auch sehr wahrscheinlich, dass Chlorthiocarbonylschwefelchlorid ein solches Zwischenproduct ist. Da aber diese Verbindung, wie auch Thiophosgen von Chlor viel leichter angegriffen wird, als Schwefelkohlenstoff und Trichlormethylschwefelchlorid, so ist es leicht erklärlich, dass diese Verbindungen bei unvollständiger Chlorirung von Schwefelkohlenstoff nur in minimalen Quantitäten vorhanden sein können.

Die Chlorirung von Schwefelkohlenstoff geschieht somit sehr wahrscheinlich in folgenden vier Stufen:

$$1.\quad CS_2 + Cl_2 = CClS\,.\,SCl.$$
$$2.\quad CClS\,.\,SCl + Cl = CCl_2S + SCl.$$
$$3.\quad CCl_2S + Cl_2 = CCl_3\,.\,SCl.$$
$$4.\quad CCl_3\,.\,SCl + Cl = CCl_4 + SCl.$$

Bei der Ueberführung von Schwefelkohlenstoff in Kohlenchlorid durch Chlor tritt somit je zwei Mal Addition von Chlor ein unter Bildung von einem substituirten Schwefelchlorid und je zwei Mal Substitution von SCl gegen Cl.

Die Reactionsstufen bei Ueberführung von Kohlenchlorid in Schwefelkohlenstoff durch Schwefel.

Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Kohlenchlorid findet sich in der Literatur nur die schon erwähnte Notiz von Gustavson (loc. cit.), dass bei Erhitzung von Kohlenchlorid mit Schwefel auf 180 bis 200° unter anderen Producten Chlorschwefel und Thiocarbonylchlorid

gebildet werden. Ich habe mehrmals diese Versuche wiederholt. Es zeigte sich, dass bei 180° gar keine Einwirkung stattfindet. Die Reactionstemperatur liegt bei etwa 220°. Die Reactionsproducte waren oftmals nur Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, bisweilen konnten aber auch Spuren von Thiophosgen und Trichlormethylschwefelchlorid nachgewiesen werden. Vielleicht waren auch Spuren von Trichlormethylpolysulfiden vorhanden. Auf Grund von diesen Verhältnissen und den früher erwähnten Untersuchungen können folgende Reactionsformeln ein wahrscheinlicher Ausdruck sein für den successiven Verlauf dieser Reaction:

1. $CCl_4 + S = CCl_3SCl$.
2. $2CCl_3SCl + S_2 = C_2Cl_6S_2 + S_2Cl_2$.
3. $C_2Cl_6S_2 + S = C_2Cl_6S_3$.
4. $C_2Cl_6S_3 + CCl_3SCl + CSCl_2 + S$.
5. $CSCl_2 + S = CClS . SCl$.
6. $CClS . SCl + S_2 = CS_2 + S_2Cl_2$.

Einwirkung von Brom auf Schwefelkohlenstoff.

Nach Bolas und Groves[1]) wird Schwefelkohlenstoff von Brom bei Anwesenheit von Jod oder gewissen Metallen wie Antimon und Wismuth in Kohlenbromid übergeführt.

C. Hell und Fr. Urech[2]) fanden, dass Brom und Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf einander einwirken. Es entsteht ein unkrystallisirbares Oel, nach den Verfassern wahrscheinlich nach der Formel CS_2Br_4 zusammengesetzt. Durch Einwirkung von Wasser auf diese hypothetische Verbindung wird Bromschwefel abgespalten und Perbrommethyltrisulfid gebildet nach der Formel

$$2CS_2Br_4 = C_2S_3Br_6 + SBr_2.$$

In Anbetracht der grossen Aehnlichkeit zwischen Chlor und Brom ist die Entstehung des Perbrommethyltrisulfids doch wahrscheinlicher in derselben Weise zu erklären, wie die der entsprechenden Chlorverbindung. Es scheint daher vielleicht richtiger, anzunehmen, dass der von Hell und Urech erhaltene ölförmige Körper aus einem Gemisch von Tribrommethylschwefelbromid und Bromschwefel bestand. Bei Behandlung dieses Körpers mit Wasser wurde der Bromschwefel unter Bildung von freiem Schwefel zersetzt und zugleich das Tribrommethylschwefelbromid von dem Schwefel in Perbrommethyltrisulfid übergeführt. Selbst habe ich noch keine Experimente hierüber ausgeführt, werde aber versuchen, diese Reaction näher zu verfolgen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 156, 60.

[2]) Diese Berichte XV, 273.

500. Peter Klason: Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Kohlensäureesters. [1])

Folgende kleine Synthesen wurden hauptsächlich ausgeführt, um Beweise für die Constitution des Thiophosgens zu liefern.

Thiophosgen und Alkohol. Chlorthiokohlensäureäthylester.

Wird Aethylalkohol mit Thiophosgen versetzt, so tritt nach Verlauf von einiger Zeit eine lebhafte Reaction ein, die hauptsächlich nach folgender Formel verläuft:

$$C_2H_5OH + CSCl_2 = HCl + C_2H_5Cl + COS.$$

In geringerem Grade geschieht die Reaction auch nach der Formel

$$C_2H_5OH + CSCl_2 = C_2H_5OCSCl + HCl,$$

welche Verbindung mit Wasser aus dem Reactionsproduct ausgefällt werden kann.

Der Chlorthiokohlensäureäthylester ist ein farbloses Oel von erstickendem zu Thränen reizenden Geruch. Es siedet bei etwa derselben Temperatur 136° wie die isomere Verbindung C_2H_5SCOCl. Von Ammoniak wird die Verbindung leicht in Xanthogenamid übergeführt.

Einwirkung von Thiophosgen auf Natriumalkoholat.

Diese Körper wirken sehr lebhaft auf einander ein und zwar nach der Formel

$$CSCl_2 + 3NaOC_2H_5 = C_2H_5OCSONa + 2NaCl + (C_2H_5)_2O.$$

Vielleicht wird auch etwas Chloräthyl gebildet. Die Reaction verläuft gar nicht nach der Formel:

$$CSCl_2 + 2NaOC_2H_5 = 2NaCl + CS(OC_2H_5)_2,$$

wenigstens nicht unter den Bedingungen (das Thiophosgen wurde zu dem Alkoholat, welches mit Aether verdünnt war, zugesetzt), unter welchen ich den Versuch ausführte.

Thiophosgen und Aethylsulfhydrat. Chlorperthiokohlensäureäthylester.

Werden Thiophosgen und Aethylsulfhydrat mit einander gemischt, zweckmässig unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff, so wird allmählich Chlorwasserstoff entwickelt und Chlorperthiokohlensäureäthylester C_2H_5SCSCl gebildet. Diese Verbindung ist gelb, von erstickendem

[1]) Diese Abhandlung wie auch die vorstehende sind Uebersetzungen einer im Jahre 1885 in schwedischer Sprache erschienenen Abhandlung: Öfver Chlors inverkan på Kolsvafla och öfver thiophosgen. Acta Universitatis Lundensis tom XXI.

und zugleich lauchartigem Geruch. Bei gewöhnlicher Temperatur kann sie nicht unzersetzt überdestillirt werden. Im Vacuum siedet sie dagegen unzersetzt bei etwa 100°. Volumgewicht bei 16° = 1.1408. Die Verbindung wird allmählich dunkel und undurchscheinend.

Hiermit sind sämmtliche von der Theorie gebotenen schwefelhaltigen Derivate des Chlorkohlensäureesters bekannt, nämlich:

$$C_2H_5OCOCl,$$
$$C_2H_5SCOCl,$$
$$C_2H_5OCSCl,$$
$$C_2H_5SCSCl.$$

Thiophosgen und Natriumthioäthyl.

Versetzt man Aethylsulfhydrat mit Aether und der berechneten Menge von metallischem Natrium und, nachdem dieses aufgelöst worden ist, mit Thiophosgen in berechneter Menge, so verläuft die Reaction nach der Formel

$$CSCl_2 + 2NaSC_2H_5 = CS(SC_2H_5)_2 + 2NaCl.$$

Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde nämlich mit Wasser ein gelbes Oel niedergeschlagen, welches bei 240° siedete und aus Perthiokohlensäureäthylester bestand.

Lund, den 25. Juli 1887.

---

501. C. L. Reimer und W. Will: Ueber die Bestandtheile des Rüböls.

[Mittheilung aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXXXIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juni von W. Will.)

Das Rüböl gehört trotz seiner massenhaften Verwendung noch zu den in chemischer Hinsicht am wenigsten studirten fetten Oelen. Es liegt über die Natur seiner Bestandtheile nur eine grössere Arbeit vor, die von Websky im Jahre 1853 publicirt wurde.[1]) Websky fand, dass das Rüböl die Glyceride zweier Säuren enthält, welche er durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Bleisalze in Aether trennte. Die aus dem schwerlöslichen Bleisalz abgeschiedene Säure war fest, krystallisirbar, schmolz bei 34° und wurde später von Städeler[2]) als identisch mit der Erucasäure erkannt, welche Darby[3]) auf Veranlassung

---

[1]) Websky, Journ. f. pr. Chem. Bd. 58 pag. 449.
[2]) Städeler, Ann. Chem. Pharm. Bd. 87 pag. 133.
[3]) Darby, daselbst Bd. 69 pag. 1.

von H. Will in Giessen aus dem fetten Senföl dargestellt und näher untersucht hat. Die zweite Säure des Rüböls war flüssig und wurde nicht analysirt. Websky stellte nun fest, dass dieselbe von der gewöhnlichen Oelsäure verschieden war, insofern sie bei der trocknen Destillation keine Sebacylsäure lieferte. Seit dieser Zeit ist die flüssige Rübölsäure anscheinend nicht wieder untersucht worden. In vielen Lehrbüchern (z. B. R. Benedikt, »Analyse der Fette«) findet man angegeben, dass das Rüböl aus den Glyceriden der Stearinsäure, Erucasäure und Oelsäure bestehe, obwohl die Abwesenheit der letzteren schon von Websky constatirt ist.

Bei Gelegenheit unserer Versuche über Erucasäure und Brassidinsäure [1]) haben wir beträchtliche Mengen von Rüböl verarbeitet und dabei auch die neben der Erucasäure vorkommenden Bestandtheile in den Kreis der Untersuchung gezogen. Es hat sich dabei gezeigt, dass das Rüböl drei verschiedene Säuren enthält, von denen die eine, bei 75^0 schmelzende, nur in höchst geringer Menge vertreten ist, während Erucasäure und die flüssige Säure in annähernd gleichen Mengen sich finden.

Trierucin $C_3H_5(C_{22}H_{21}O_2)_3$.

Die Glyceride dieser Säuren aus dem Rüböl zu isoliren, ist uns bisher nicht gelungen. In unserer oben citirten Mittheilung wurde bereits angeführt, dass das Trierucin sich nicht, wie das Tribrassidin, durch Krystallisation aus dem in Aether, Ligroïn u. s. w. gelösten Rüböl abscheiden lässt, weil es in den meisten Lösungsmitteln für Fette selbst unter 0^0 ungemein leicht löslich ist. Es gelingt aber, diese Verbindung auf synthetischem Wege zu erhalten, indem man das früher von uns beschriebene Dierucin mit der berechneten Menge von Erucasäure erhitzt. Bei etwa 300^0 findet dann eine lebhafte Reaction statt unter Entwicklung von Wasserdampf; aus der erkalteten Schmelze lässt sich das Trierucin durch Auflösen in Aether und Ausfällen mit Alkohol rein darstellen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 31^0. Es ist eine weisse, krystallinische Masse, die in Aether, Benzol, Ligroïn äusserst leicht löslich, in Alkohol sehr wenig löslich ist. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird die Verbindung wieder in Glycerin und erucasaures Kali gespalten. Beim Behandeln mit erwärmter Salpetersäure und Natriumnitrit geht es in das isomere Tribrassidin über, das von uns schon früher beschrieben ist.

Die Analyse des Trierucins ergab:

	Gefunden	Ber. auf $C_{69}H_{128}O_6$
C	78.59	78.71 pCt.
H	12.68	12.17 »

---

[1]) Reimer und Will, Diese Berichte XIX, 3320.

Das eigenthümliche Verhalten, welches wir bei den Triglyceriden der Brassidinsäure und Myristinsäure gefunden haben, wonach dieselben je nach der Art des Erstarrens zwei verschiedene Schmelzpunkte besitzen, konnten wir bei dem Trierucin bis jetzt nicht wahrnehmen.

Flüssige Säure des Rüböls.

Die mangelhafte Kenntniss der flüssigen Rübölsäure beruht wohl hauptsächlich auf der Schwierigkeit ihrer Isolirung, namentlich ihrer völligen Trennung von Erucasäure. Zur Reindarstellung der bisher bekannten flüssigen Oelsäure hat man fast stets die Löslichkeit ihrer Bleisalze in Aether benutzt, in welchem die Bleisalze der gesättigten Fettsäuren unlöslich sind.

Diese Methode führt beim Rüböl nicht zum Ziel, weil auch das erucasaure Blei, wie schon Fitz[1]) angegeben hat, in Aether keineswegs unlöslich, in warmem Aether sogar leicht löslich ist. Es musste daher eine andere Trennungsmethode gefunden werden. Nach vielen Versuchen haben wir es am zweckmässigsten gefunden, die aus dem Rüböl abgeschiedenen Säuren in ihre Zinksalze zu verwandeln und das Gemisch der letzteren mit Aether zu extrahiren.[2]) Das erucasaure Zink ist selbst in kochendem Aether nur wenig löslich, in kaltem Aether fast unlöslich, während das Zinksalz der flüssigen Rübölsäure, welche wir Rapinsäure[3]) nennen wollen, auch von kaltem Aether ziemlich leicht gelöst wird. Da das letztere Salz sich aus Alkohol gut umkrystallisiren lässt, so kann es leicht von beigemengten Spuren von erucasaurem Zink befreit werden.

Behufs Darstellung der Zinksalze ist es zweckmässig, das Rüböl mit alkoholischem Kali zu verseifen, die Fettsäuren durch Schwefelsäure abzuscheiden, in Alkohol zu lösen und mit einer alkoholischen Lösung von Zinkacetat zu fällen. Die Zinksalze befreit man durch Umschmelzen auf Wasser von darin löslichen Beimengungen und behandelt sie dann mit kaltem Aether, so lange, als noch erhebliche Mengen in Lösung gehen. Die Aetherauszüge werden filtrirt, verdampft, der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, beim Erkalten scheidet sich rapinsaures Zink als weisse, krystallinische, leicht auszuwaschende Masse ab. Durch nochmalige Krystallisation erhält man dasselbe rein, es schmilzt bei 78°. Aus dem Zinksalz erhält man die reine Säure durch Erhitzen mit Weinsäurelösung. Man wäscht dieselbe wiederholt mit Wasser und filtrirt sie zur Entfernung des anhaftenden Wassers durch Papier.

---

[1]) Fitz, diese Berichte IV, 912.

[2]) Brassica rapa = Rübsen.

[3]) Zur Extraction wurde stets gewöhnlicher Aether verwendet; in absolutem Aether ist auch das Zinksalz der flüssigen Säure sehr wenig löslich.

Die Analyse der Säure ergab:

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{18}H_{34}O_3$
C	72.40	72.80	72.28	72.48 pCt.
H	11.75	11.93	11.72	11.41 »

Auch von dem Zinksalz wurden Proben aus verschiedenen Darstellungen analysirt, und dabei folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Berechnet für $Zn(C_{18}H_{33}O_3)_2$
C	65.84	65.59	65.10	65.81	65.37	65.74	65.55 pCt.
H	10.13	10.55	9.83	10.41	10.52	9.85	10.02 »
Zn	9.79	9.48	10.00	9.77	9.73	—	9.86 »

Die Zinkbestimmung geschah durch Auflösen des Salzes in mit Essigsäure versetztem Alkohol und Ausfällen mit Schwefelwasserstoff.

Die Rapinsäure besitzt demnach die Zusammensetzung einer Oxyölsäure, sie ist isomer mit der Ricinusölsäure, von der sie aber in ihren Eigenschaften wesentlich abweicht. Während Ricinusölsäure durch Behandlung mit salpetriger Säure in die feste Ricinelaïdinsäure übergeführt wird, lässt sich die Rapinsäure auf diesem Wege nicht zum Erstarren bringen. Man kann daher die Anwesenheit geringer Mengen von Erucasäure in der Rapinsäure leicht erkennen, indem man sie mit Salpetersäure und etwas Natriumnitrit gelinde erwärmt, mit Wasser wäscht, in wenig Alkohol löst und die Lösung stark abkühlt. War Erucasäure zugegen, so scheidet sich Brassidinsäure aus, welche in kaltem Alkohol äusserst wenig löslich ist.

Es ist uns bisher nicht gelungen, die Rapinsäure durch Kälte fest zu erhalten.

Das Natriumsalz der Säure erhält man durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit wasserfreiem Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction. Beim Erkalten scheidet sich das rapinsaure Natrium als zusammenhängende, gallertartige Masse aus. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in kochendem Alkohol. Die Analyse desselben ergab 7.10 pCt. Natrium, die Formel $NaC_{18}H_{33}O_3$ verlangt 7.19 pCt.

Aus dem Natriumsalz kann man durch doppelte Zersetzung das Baryum-, Calcium-, Magnesium-, Silbersalz u. s. w. darstellen. Diese Salze sind sämmtlich flockige, weisse Niederschläge und in Wasser und Alkohol unlöslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{33}O_3Ag$
Silbersalz	26.09	26.66 pCt.

Von besonderem Interesse erschien das Verhalten der Rapinsäure gegen schmelzendes Kali. Die Oelsäure und ihre Homologen werden hierdurch bekanntlich in um 2 Kohlenstoffatome ärmere gesättigte

Säuren und in Essigsäure gespalten. Auch die Rapinsäure wird durch Kalihydrat leicht unter Wasserstoffentwickelung zersetzt. Aus der in Wasser gelösten Schmelze fällt durch Salzsäure eine feste Substanz aus, die indess ein Gemenge zweier krystallisirbarer Säuren ist. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol lassen sich diese Säuren trennen, es bedarf indessen sehr vieler Krystallisationen, um zu Producten von constantem Schmelzpunkt zu gelangen. Die in Alkohol schwerer lösliche Säure schmilzt bei 69^0 und hat bei der Analyse Zahlen gegeben, welche ungefähr mit den für Stearinsäure berechneten stimmen.

Mit der näheren Untersuchung der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Rapinsäure sind wir noch beschäftigt. Die vorliegenden Resultate beweisen jedenfalls die Verschiedenheit der Rapinsäure von der Ricinusölsäure, welche bei Behandlung mit Aetzalkalien bekanntlich Sebacylsäure liefert.

Neben der Rapinsäure scheint im Rüböl noch eine zweite flüssige Säure vorhanden zu sein, deren Zinksalz von schmieriger Beschaffenheit und in Alkohol ziemlich leicht löslich ist.

Hochschmelzende Säure aus Rüböl.

Wie bereits erwähnt, enthält das Rüböl ausser Erucasäure und Rapinsäure geringe Mengen einer bei 75^0 schmelzenden Säure. Obwohl diese Säure in Alkohol schwer löslich ist, kann man sie doch nicht durch fractionirte Krystallisation von der Erucasäure trennen, weil sie in zu geringer Menge vorkommt. Dagegen gelingt die Trennung durch fractionirte Fällung des verseiften Rüböls resp. der daraus abgeschiedenen Säuren mit Metallsalzen, z. B. Zinkacetat. Man verseift zu diesem Zweck 1 kg Rüböl und fällt die Lösung mit ca. 4 g Zinkacetat. Der ausgewaschene Niederschlag liefert beim Zersetzen mit Salzsäure ein Gemenge der hochschmelzenden Säure mit wenig Erucasäure, woraus sich erstere durch Krystallisation aus Alkohol leicht rein darstellen lässt. Die Säure krystallisirt in silberglänzenden Blättchen und ist im reinen Zustand sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Ihre Alkalisalze sind schwer löslich in Wasser und Alkohol und werden durch Mineralsäuren schwierig zersetzt. Die Analyse der Säure ergab:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für Behensäure ($C_{22}H_{44}O_2$)
C	77.52	77.43	77.21	77.63 pCt.
H	13.09	13.61	13.24	12.94 »

Darnach ist die hochschmelzende Säure aus dem Rüböl Behensäure.

Vergleicht man die Resultate unserer Arbeit über das Rüböl mit denjenigen, welche Goldschmiedt[1]) bei seiner Untersuchung des fetten Oeles aus dem schwarzen Senf erhalten hat, so wird es sehr wahrscheinlich, dass beide Oele dieselben Bestandtheile enthalten. Goldschmiedt hat im fetten Oel des Senfs neben Erucasäure und einer flüssigen Säure, die er allerdings noch nicht näher studirt hat, auch in kleinen Mengen Behensäure nachgewiesen. Es soll untersucht werden, ob die flüssige Säure mit der Rapinsäure identisch ist, um so die in einigen Werken, z. B. Beilstein[2]) u. s. w., sich findende Behauptung der Identität beider Oele zu begründen.

Wir veröffentlichen diese Resultate schon jetzt, weil der eine von uns (R.) an der Fortsetzung dieser Arbeit durch äussere Umstände verhindert ist. Die Untersuchung der Rapinsäure wird aber weiter geführt.

---

502. Bernhard Heymann und Wilhelm Koenigs: Ueber die Oxydation von Homologen der Phenole. III.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Zunächst möchten wir uns erlauben, zur Vervollständigung unserer Mittheilungen[3]) über die Oxydation des carvacrylschwefelsauren und -phosphorsauren Kaliums,

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ O(SO_3K) \text{ und } (PO_3K_2) & (2), \\ CH_2CH_2CH_3 & (4) \end{cases}$$

noch einige Bemerkungen nachzutragen. Bei der Oxydation dieser Salze mittelst alkalischer Permanganatlösung in der Kälte erhielten wir eine neue Säure, die *p*-Oxyisopropylsalicylsäure,

$$C_6H_3 \begin{cases} COOH & (1) \\ OH & (2) \\ C(OH)\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} & (4) \end{cases}.$$

Diese Constitution schrieben wir dem Körper hauptsächlich deshalb

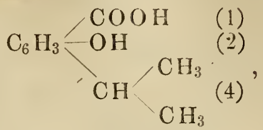
---

[1]) Wiener Akad. Ber. 1874, Bd. 70, II. Abth., pag. 451.

[2]) 1883, pag. 543.

[3]) Diese Berichte XIX, 3310.

zu, weil die aus ihm durch Wasserabspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure sich bildende ungesättigte Verbindung, die Propenylsalicylsäure, bei der Reduction mit Natriumamalgam die Isooxycuminsäure von Jacobsen,



lieferte.

Da indess das von uns als Isooxycuminsäure angesprochene Reductionsproduct statt bei 93°, wie Jacobsen für seine Säure angiebt, bei 96° schmolz, so glaubten wir, noch weitere Beweise für die Identität der beiden Körper in Aussicht stellen zu müssen.

Wir haben nun zunächst die vorliegende Säure nochmals analysirt.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$	Gefunden
C	66.66	66.72 pCt.
H	6.66	6.91 »

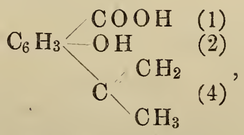
Ferner wurde das neutrale Calciumsalz der Säure dargestellt, das die für das isooxycuminsaure Calcium angegebenen Eigenschaften zeigte. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus demselben ohne Krystallwasser.

	Ber. für $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca$	Gefunden
Ca	10.05	9.93 pCt. (als Sulfat bestimmt).

Die concentrirte Lösung des neutralen Kaliumsalzes endlich gab mit Eisenchlorid in Uebereinstimmung mit den Angaben Jacobsen's einen schmutzig violetten Niederschlag, der sich bei Zusatz von vielem Wasser mit rother Farbe löste.

Es ist demnach an der völligen Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Säuren nicht zu zweifeln.

In der oben citirten Mittheilung berichteten wir ferner, dass beim Kochen der Oxyisopropylsalicylsäure mit concentrirterer Salzsäure eine mit der Propenylsalicylsäure,



polymere, bei 230° schmelzende und in Wasser kaum lösliche Säure, die Isopropenylsalicylsäure, erhalten wurde. Zur besseren Charakterisirung dieser Verbindung lassen wir noch nachträglich die Beschreibung einiger ihrer Salze folgen.

Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich; die Lösung fluorescirt schwach grün.

Das neutrale Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des neutralen Natriumsalzes als dicker, weisser Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen oder bei Zusatz von Wasser nicht wieder löst. Das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz erwies sich als wasserfrei.

	Ber. für $(C_{10}H_9O_3Ag)x$	Gefunden
Ag	37.89	37.59 pCt.

Das neutrale Kupfersalz wird als schmutziggelber, flockiger Niederschlag erhalten, der nach kurzer Zeit krystallinisch und rein grün wird. In Wasser ist das Salz unlöslich. Es enthielt lufttrocken $1^1/_4$ Moleküle Krystallwasser, welches es bei 110° verliert. Das wasserfreie Salz ist olivenfarbig.

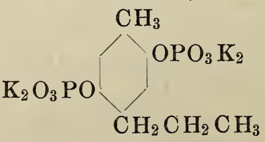
	Berechnet für $[(C_{10}H_9O_3)_2Cu + 1^1/_4 H_2O]x$	Gefunden I.	Gefunden II.	
H_2O	5.12	4.75	5.05	pCt.
Cu	15.10[1])	14.86	15.35[1])	»

Chlorbaryum, Chlorzink und Cadmiumsulfat erzeugen in der Lösung des neutralen Natriumsalzes einen feinen, weissen, Chlorcalcium nach kurzer Zeit einen schön krystallinischen Niederschlag, während Magnesiumsulfat keine Fällung hervorruft.

Die Versuche, die Constitution der polymeren Säure aufzuklären, sind bis jetzt noch nicht erfolgreich gewesen.

Schliesslich sei zur Ergänzung unserer Mittheilungen über die Oxydation des Carvacrols noch erwähnt, dass sich dasselbe nach der von uns befolgten Oxydationsmethode nur äusserst schwer in höhere Oxydationsstufen, wie Oxyterephtalsäure, überführen lässt. Selbst nach andauerndem Kochen des carvacrylphosphorsauren Kaliums in concentrirter, stark alkalischer Lösung mit Permanganat erhielten wir stets ein Gemenge von Oxyisopropylsalicylsäure, Propenylsalicylsäure und etwas Oxyterephtalsäure.

Oxydation des monothymohydrochinondiphosphorsauren Kaliums,

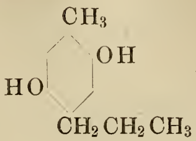


Um zu prüfen, ob die von uns mitgetheilte Methode zur Oxydation der homologen Phenole auch bei mehrwerthigen Phenolen Anwendung finden könne, wurde ferner das Thymohydrochinon in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Die Oxydation gerade dieses Körpers auszuführen, schien uns von Interesse, weil wir hoffen durften, auf diesem

[1]) Für das wasserfreie Salz berechnet.

Wege zu der theoretisch wichtigen *p*-Dioxyterephtalsäure zu gelangen, die bis jetzt nur als Umwandlungsproduct des Succinylobernsteinsäureesters bekannt war. Das Experiment bestätigte unsere Annahme.

Das Thymohydrochinon,



,

wurde durch Reduction des Thymochinons mittelst schwefliger Säure gewonnen. Letzteres lässt sich leicht und schnell darstellen durch Oxydation der Thymolsulfosäure mit Braunstein und Schwefelsäure[1]) oder nach der etwas umständlicheren, aber bessere Ausbeute liefernden Methode, das aus Nitrosothymol durch Reduction gewonnene Amidothymol mit Chromsäure zu oxydiren[2]).

Zur Ueberführung in den Phosphorsäureäther wurde das Thymohydrochinon mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid in einer Retorte mit Rückflusskühler in Lösung gebracht, und die Flüssigkeit in gelindem Sieden erhalten. Nach einiger Zeit erstarrte der Inhalt des Gefässes zu einer weissen, gelatinösen Masse, worauf das überschüssige Phosphoroxychlorid aus dem Oelbade abdestillirt, der Rückstand unter Abkühlen mit Wasser versetzt und alsdann mit kohlensaurem Kalium in Lösung gebracht wurde. Die von der geringen Menge einer in Alkali unlöslichen Substanz durch Filtriren getrennte, wasserhelle Lösung des Aethersalzes wurde mit etwas festem Aetzkali versetzt, und die Oxydation mittelst Permanganatlösung in der Art vorgenommen, dass während der Dauer des Oxydationsprocesses die Reactionsflüssigkeit durch Kochen in einer Porzellanschale stets concentrirt erhalten blieb. · Die Entfärbung der Chamäleonlösung trat im Anfange rasch, später bedeutend langsamer ein. Die klare, kaum gelblich gefärbte Lösung des Oxydationsproductes wurde nach Entfernung des Braunsteins mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zur Abspaltung der Phosphorsäure eine halbe Stunde lang gekocht. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich feine, gelbe, in Wasser schwer lösliche Kryställchen aus. Aus 7 g des Phenols wurden 0.3 g des Oxydationsproductes gewonnen. Trotz dieser geringen Ausbeute liess sich die Substanz leicht und mit vollkommener Sicherheit als identisch mit dem von Herrmann[3]) aus Succinylobernsteinsäureester gewonnenen und von ihm als Chinonhydrodicarbonsäure ange-

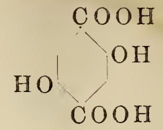
---

[1]) Carstanjen, Journ. für prakt. Chem. 3, 51.

[2]) Liebermann, diese Berichte X, 78.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 211, 335.

sprochenen Körper nachweisen. Dass letzterer aber nichts anderes ist, als Dioxterephtalsäure,



,

ist bereits durch die Untersuchungen von Baeyer's[1]) bewiesen und geht auf's neue aus der eben beschriebenen Bildungsweise des Körpers hervor.

Die vorliegende Substanz zeigte sämmtliche von Herrmann für seine Säure angegebenen, charakteristischen Eigenschaften, wie Farbe, Löslichkeitsverhältnisse, Fluoreszenzerscheinungen und Eisenchloridreactionen.

Der Diäthylester, $C_6H_2\begin{cases}(COOC_2H_5)_2\\(OH)_2\end{cases}$, der sich beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung in schönen, gelben Nadeln ausschied, schmolz in Uebereinstimmung mit dem entsprechenden Herrmannschen Producte bei 133°, lieferte das charakteristische, rothe Natriumsalz und zeigte in Lösung die intensiv blaue Fluorescenz, sowie die Eisenchloridreaction.

Hr. Dr. W. Muthmann hatte die Liebenswürdigkeit, den Ester einer optischen Untersuchung zu unterziehen, wobei sich ebenfalls vollkommene Uebereinstimmung der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Körper ergab.

Jeder Zweifel an der Identität der beiden Säuren aber erschien ausgeschlossen, als es gelang, den vorliegenden Ester nach der Methode von v. Baeyer[2]) in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure zu Succinylobernsteinsäureester zu reduciren, der sich durch die kirschrothe Färbung der Lösung nach Zusatz von Eisenchlorid zu erkennen gab.

Von einer Analyse der Dioxyterephtalsäure musste der geringen Ausbeute wegen abgesehen werden, was ohne Bedenken geschehen konnte, da das mit dieser Säure identische und in weit besserer Ausbeute erhaltene Oxydationsproduct des *p*-Xylohydrochinons bei der Analyse mit der Theorie übereinstimmende Zahlen lieferte.

Da wir bei der Oxydation der Thymyl- und Carvacrylphosphorsäure die Erfahrung gemacht hatten, dass die vollständige Oxydation der längeren Seitenkette bis zur Carboxylgruppe nach der angegebenen Methode nur schwer gelingt, so ist es nicht auffallend, dass auch bei

---

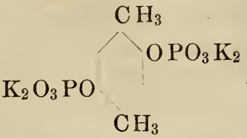
[1]) Diese Berichte XIX, 428.

[2]) Diese Berichte XIX, 432.

der Oxydation der Thymohydrochinondiphosphorsäure nur eine geringe Ausbeute an Dioxyterephtalsäure erzielt wurde.

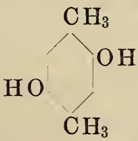
Bessère Aussichten bot die

Oxydation des mono-*p*-xylohydrochinondiphosphorsauren Kaliums,

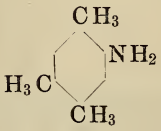


da hier keine die Oxydation erschwerende, längere Seitenkette vorhanden ist, und die beiden Methylgruppen Permanganat gegenüber offenbar gleich reactionsfähig sein müssen.

Das *p*-Xylochinon, das zur Gewinnung des Hydrochinons



diente, ist infolge der von Nölting und Baumann[1]) veröffentlichten Darstellungsmethode (Oxydation des im Handel vorkommenden Pseudocumidins



mittelst Chromsäure) zu einem sehr leicht zugänglichen Körper geworden. Da man indess bei Verarbeitung von 100 g der Base nach dieser Methode mit 10 L Flüssigkeit zu operiren hat, so wurde mit Erfolg ein bequemeres Oxydationsverfahren versucht, welches schon vor längerer Zeit von Carstanjen[2]) kurz angedeutet worden ist. 100 g der Base wurden in 2 L Wasser mit 800 g concentrirter Schwefelsäure in Lösung gebracht und nach und nach mit überschüssigem Braunstein versetzt. Die Oxydation vollzog sich schnell unter lebhafter Wärmeentwickelung. Die Ausbeute am Chinon betrug 35 pCt. vom Gewichte der Base, während Nölting und Baumann 40 pCt. erzielten, doch ist wohl anzunehmen, dass sich auch nach dem von uns befolgten Verfahren letztere Ausbeute gewinnen lässt, wenn man die Oxydation mit etwas grösserer Vorsicht ausführt.

[1]) Diese Berichte XIX, 1150.

[2]) Journ. für pract. Chem. XXIII, 429.

Die Reduction des Xylochinons zum Hydrochinon mittelst schwefliger Säure, das gebräuchliche Verfahren, ist sehr zeitraubend; schnell und glatt vollzieht sich der Process, wenn man auf das in Wasser suspendirte Chinon bei mässiger Wärme Zinkstaub und etwas Essigsäure einwirken lässt. Das so gewonnene Phenol schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 211°.

Die Ueberführung des Phenols in den Phosphorsäureäther geschah in der üblichen Weise; das unter Abkühlen mit Wasser versetzte Reactionsproduct des Xylohydrochinons mit Phosphoroxychlorid löste sich bis auf einen ganz geringen Rückstand klar auf.

Die Oxydation des Phosphorsäureäthers und die Verseifung des Oxydationsproductes wurden in derselben Weise vorgenommen, wie beim Thymohydrochinon angegeben ist.

Die so gewonnene Säure liess sich durch die grosse Reihe der charakteristischen Reactionen sehr leicht als identisch mit der durch Oxydation des Thymohydrochinons erhaltenen Säure und somit auch der »Chinonhydrodicarbonsäure« von Herrmann nachweisen. Die Ausbeute betrug 33 pCt. vom Gewichte des angewandten Phenols.

Der Diäthylester der Säure vom Schmelzpunkt 133—134° wurde analysirt.

Ber. für $C_{12}H_{14}O_6$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	56.69	56.66	56.39 pCt.
H	5.51	6.02	5.62 »

Ihrer Bildung zufolge ist die vorliegende Säure und mithin auch das Herrmann'sche Product ohne Zweifel als Dioxyterephtalsäure aufzufassen. Wenn nun auch letzteres durch die Arbeiten v. Baeyer's[1]) bereits mit hinreichender Sicherheit bewiesen war, so dürfte doch bei der Bedeutung, die dieser Gegenstand durch die Untersuchungen desselben Forschers über die Constitution des Benzols[2]) gewonnen hat, der durch oben beschriebene Darstellung der Dioxyterephtalsäure erbrachte directe Identitätsnachweis immerhin willkommen sein.

Wollte man die Dioxyterephtalsäure in ihrer gelben Modification, wie es von Hantzsch[3]) in Uebereinstimmung mit Herrmann geschieht, als Diketokörper auffassen, so müsste man bei der Verseifung des Phosphorsäureäthers der Säure das Eintreten einer Umlagerung annehmen, wofür hinreichende Gründe wohl kaum vorliegen.

---

1) Diese Berichte XIX, 428.

2) Diese Berichte XIX, 1797.

3) Diese Berichte XX, 1306.

Einer weiteren Verallgemeinerung scheint die von uns mitgetheilte Oxydationsmethode leider nicht fähig zu sein.

Wie wir bereits früher berichteten, gelang es uns nicht, die fetten Alkohole in Gestalt der Kaliumsalze ihrer Schwefelsäure- und Phosphorsäureäther glatt zu den entsprechenden Oxysäuren zu oxydiren. Ebensowenig fanden wir die Erwartung bestätigt, in der Oxydation der Naphtylphosphorsäuren mittelst Permanganat eine bequeme Methode zur Darstellung der ziemlich schwer zugänglichen Oxyphtalsäuren zu finden. Es liess sich zwar die Bildung der α-Oxyphtalsäure auf diesem Wege mit Sicherheit constatiren, doch war die Ausbeute eine so geringe, dass diese Darstellungsweise einen praktischen Werth nicht besitzt.

Dass sich indessen die von uns vorgeschlagene Oxydationsmethode bei den ein- und mehrwerthigen homologen Phenolen, und zwar bei allen Stellungsisomeren derselben, durchaus mit Vortheil verwerthen lässt, glauben wir durch die von uns durchgeführten Versuche zur Genüge dargethan zu haben.

---

503. R. Lepetit: Ueber Pyridinderivate aus Metanitrobenzaldehyd.

(Eingegangen am 9. August.)

Wie in einer ersten Mittheilung berichtet worden ist, reagirt von den drei isomeren Nitrobenzaldehyden nur die Metaverbindung glatt mit Ammoniak und Acetessigester, während aus der Paraverbindung schwierig zu fassende und aus dem Orthokörper ausserdem noch abnorme Producte erhalten werden[1]). Hiermit werden noch einige der wichtigeren Derivate des durch Reduction aus dem Nitrokörper erhaltenen, bereits beschriebenen Metamidophenyllutidindicarbonsäureäthers in möglichster Kürze angeführt, während eine ausführlichere Beschreibung derselben in der Gazetta chimica veröffentlicht werden soll.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1338. Dieser Publication war eine kurze Beschreibung der drei Nitrobenzaldehydhydrazide angefügt, dabei aber übersehen worden, dass sich dieselben bereits durch Hrn. M. Pickel, Ann. Chem. 232, S. 232, beschrieben finden. Von Hrn. Prof. E. Fischer freundlichst hierauf aufmerksam gemacht, beeile ich mich hiermit, mein Versehen zu berichtigen.

Metaoxyphenyllutidindicarbonsäureäther,

$$HO . C_6H_4 - C_5N <\begin{matrix}(CH_3)_2 \\ (COOC_2H_5)_2\end{matrix},$$

kann leicht aus dem Amidodicarbonsäureäther durch Diazotirung u. s. w. erhalten werden und bildet, aus Benzol umkrystallisirt, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 174°.

Ber. für $C_{19}H_{21}N_2O_5$		Gefunden
N	4.1	4.3 pCt.

Azofarbstoffe aus Amidophenyllutidindicarbonsäureäther bilden sich mit der grössten Leichtigkeit durch Zusatz von aromatischen Aminen, weniger gut von Phenolen, besser von Naphtolen zur salzsauren Lösung des Diazophenyllutidindicarbonsäureäthers. Der bestcharakterisirte dieser Farbstoffe ist der

Dimethylamidobenzol-Azophenyllutidindicarbonsäureäther,

$$(CH_3)_2N . C_6H_4 - N_2 - C_6H_4 - C_5N <\begin{matrix}(CH_3)_2 \\ (COOC_2H_5)_2\end{matrix},$$

der in Gestalt flacher, feuerrother Nadeln vom Schmelzpunkt 167° aus Alkohol krystallisirt.

Ber. für $C_{27}H_{31}N_4O_4$		Gefunden
N	11.8	11.9 pCt.

β-Naphtol-Azophenyllutidindicarbonsäureäther,

$$\overset{\beta}{(OH)} . C_{10}H_6 - N_2 - C_6H_4 - C_5N <\begin{matrix}(COOC_2H_5)_2 \\ (CH_3)_2\end{matrix},$$

bildet aus Eisessig umkrystallisirt feine, seideglänzende, mennigrothe Nädelchen vom Schmelzpunkt 152°.

Ber. für $C_{29}H_{27}N_3O_5$		Gefunden
N	8.8	8.7 pCt.

Metaamidophenyllutidindicarbonsäure,

$$NH_2 . C_6H_4 - C_5N <\begin{matrix}(COOH)_2 \\ (CH_3)_2\end{matrix},$$

wird leicht durch Verseifung des Aethers mit alkoholischem Kali und vorsichtigen Zusatz von Salzsäure, in Form weisser, kleiner, in Wasser und Alkohol schwer löslicher Nädelchen gewonnen, die bei 238° unter totaler Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_4$		Gefunden
N	9.8	9.8 pCt.

Die Salze sind sämmtlich sehr leicht löslich in Wasser und daher durch Doppelzersetzung nicht zu erhalten; die Amidosäure bildet durch Diazotirung mit Aminen und Phenolen Farbstoffe, die den schon angeführten, aus dem Amidoäther erhaltenen, sehr ähnlich sind und sich ebenfalls durch geringe Echtheit gegen Säuren auszeichnen.

Metamidophenyllutidin,

$$NH_2 . C_6H_4 - C_5N<^{(CH_3)_2}_{H_2},$$

wird durch Destillation des Calciumsalzes der Amidosäure erhalten und erstarrt in der Regel als weisse, krystallinische Masse, die man am besten aus Benzol umkrystallisirt. Warzenförmige Aggregate vom Schmelzpunkt 110°.

Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	78.8	78.8	—	pCt.
H	7.1	7.5	—	»
N	14.2	—	14.1	»

Von den Salzen sind das sehr schwer lösliche, mikrokrystallinische, gelbe Pikrat, und das in glänzenden Nadeln krystallisirende, gegen 160° sich zersetzende Quecksilberdoppelsalz charakteristisch. Das aus dem Amidophenyllutidin durch Diazotirung erhaltene

Metaoxyphenyllutidin,

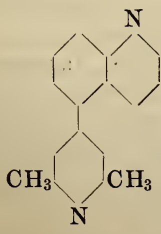
$$OH . C_6H_4 - C_5N<^{(CH_3)_2}_{H_2},$$

muss durch wiederholtes Auflösen in Säure und vorsichtiges Fällen mit Alkali, Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden; es schmilzt schliesslich bei 191° und bildet weisse, büschelförmige Krystallaggregate.

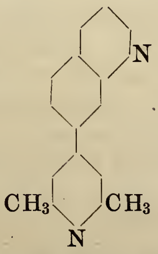
Ber. für $C_{13}H_{13}NO$		Gefunden
N	7.0	7.4 pCt.

Das Oxyphenyllutidin zeigt basische und phenolartige Eigenschaften, giebt gut krystallisirende Salze und im Gegensatz zum Oxyphenyllutidindicarbonsäureäther Doppelsalze mit Platin- und Quecksilberchlorid.

Lutidyl-Chinolyl,



oder



entsteht durch Condensation von Amidophenyllutidin mit Nitrobenzol, Glycerin und concentrirter Schwefelsäure, neben viel humusartigen Nebenproducten. Die Base ist ziemlich umständlich zu reinigen; am

besten durch Zersetzung des schönen Golddoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff. Sie bildet rhombenähnliche, glänzende, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 107—109°.

	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2$	Gefunden
N	11.9	11.9 pCt.

Das Chlorhydrat und das Nitrat bilden weisse, das Platindoppelsalz orangegefärbte kleine, das Golddoppelsalz lange, goldgelbe Nadeln. Letzteres schmilzt unter Zersetzung bei 214—215°.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

---

504. M. Freund und W. Will: Zur Kenntnis des Hydrastins. (III.)

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXXXIV.]

(Eingegangen am 11. August.)

Verhalten des Hydrastinins gegen Kalilauge.

Wir haben bereits darauf hingewiesen[1]), dass, wenn man Hydrastin mit verdünnter Salpetersäure gelinde erwärmt und das Product mit Alkali fällt, eine neue Base — das Hydrastinin — in fast reinem Zustande gewonnen wird. Zur weiteren Verarbeitung wurde diese Substanz meist nur mit Wasser gewaschen und nachher getrocknet. Wir machten hierbei wiederholt die Beobachtung, dass das so gewonnene Hydrastinin sich nach längerem Stehen in eine braune, schmierige Masse verwandelte, während es sich unzersetzt aufbewahren liess, wenn man es durch Krystallisation vorher gereinigt hatte. Es stellte sich bald heraus, dass diese Zersetzung einem geringen Gehalt an Alkali zuzuschreiben war, welches durch das Waschen sich nur schwer der Substanz vollständig entziehen liess.

Diese Umwandlung, die sich in der Kälte langsam vollzieht, tritt schnell und mit grosser Leichtigkeit in der Wärme ein.

Uebersättigt man die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Hydrastin erhaltene Lösung ohne besondere Vorsichtsmaassregeln mit Kalilauge, so erleidet ein Theil des ausfallenden Hydrastinins durch die eintretende Wärme stets jene Zersetzung.

Fast augenblicklich tritt jene Reaction ein, wenn man Hydrastinin in einem Kölbchen mit einer wässerigen Lösung von Kaliumhydrat

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2787 und XX, 88.

(33 pCt.) erhitzt. Während chinolinartig riechende Dämpfe in geringer Menge entweichen, schmilzt die Base zu einem klaren Oel, welches auf der Flüssigkeit schwimmt. Man erhält nun die Masse zur Vollendung der Reaction 2—3 Minuten lang im Sieden und schüttelt sie nach dem Erkalten mit Aether aus. Derselbe hinterlässt beim Verdunsten ein hellgelbes Liquidum, welches beim Kühlen und Agitiren mit einem Glasstabe allmählich fest wird. Da mancherlei Versuche, diese Substanz durch Krystallisation zu reinigen, erfolglos blieben, so wurde sie mit concentrirter Salzsäure übergossen. Unter Erwärmung tritt alsbald Lösung ein und beim Abkühlen verwandelt sich die Masse in einen Brei von Krystallen, deren Abscheidung man durch Zufügung von absolutem Alkohol noch begünstigt. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit starker Salzsäure befeuchtet und der Ueberschuss an letzterer durch Erhitzen verjagt. Auf Zusatz von Alkohol gewinnt man so eine weitere Menge des Salzes, während in dem Alkohol ein anderer Körper gelöst bleibt, den man durch öftere Wiederholung der eben beschriebenen Operation fast vollkommen von dem stark basischen Product zu trennen vermag.

Das chlorwasserstoffsaure Salz lässt sich durch Krystallisation aus Alkohol leicht reinigen. Alkalien scheiden aus seiner Lösung eine Base ab, welche bei 66° schmilzt. Bei derselben Temperatur schmilzt auch das schon früher beschriebene Hydrohydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_2$, und es soll hier gleich vorausgeschickt werden, dass eine genaue Vergleichung, von welcher weiter unten ausführlich die Rede sein wird, über die Identität beider Körper Aufschluss ertheilt hat. Der in dem alkoholischen Filtrat verbleibende Körper ist eine schwache Base von der Formel $C_{11}H_{11}NO_3$, welche wir mit dem Namen »Oxyhydrastinin« bezeichnen wollen. Es hat sich demnach die Reaction im Sinne folgender Gleichung vollzogen:

$$\underset{\text{Hydrastinin (wasserfrei)}}{2\,C_{11}H_{11}NO_2} + H_2O = \underset{\text{Hydrohydrastinin}}{C_{11}H_{13}NO_2} + \underset{\text{Oxyhydrastinin.}}{C_{11}H_{11}NO_3}$$

Diese Spaltung ist ganz analog derjenigen, welche — wie Cannizzaro zuerst beobachtet — die aromatischen Aldehyde unter dem Einfluss von alkoholischem Kaliumhydrat erleiden. Es würde gewagt sein, hieraus entnehmen zu wollen, dass eine Aldehydgruppe in dem Hydrastinin enthalten sei. Das Verhalten dieser Base gegen Phenylhydrazin, sowie ein genaueres Studium der beiden Spaltungsproducte wird diese Frage völlig aufzuklären vermögen.

Chlorwasserstoffsaures Hydrohydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_2 . HCl$.

Wird das aus dem Reactionsproduct gewonnene Chlorhydrat in Alkohol gelöst und das Filtrat mit etwas Aether gemischt, so erstarrt die ganze Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei weisser Krystalle, welche bei völliger Reinheit den Schmelzpunkt 273—274° zeigen.

Auch aus Wasser lässt sich das Salz in schön krystallisirtem Zustande erhalten. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2 . HCl$
C	57.78	58.32	—	58.02 pCt.
H	6.93	6.66	—	6.1 »
Cl	—	—	15.49	15.6 »

Zur Vergleichung wurde etwas Hydrastinin in der früher beschriebenen Weise mit Zink und Salzsäure reducirt, die so gewonnene Base in das Chlorhydrat verwandelt und letzteres durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Das so bereitete Salz schmolz ebenfalls bei 274°. Gegen Reagentien verhalten sich beide gleich; aus der wässrigen Lösung scheidet Natriumcarbonat die freie Base in Form eines dichten, flockigen Niederschlages ab, welcher bei gelindem Erwärmen zu kleinen Oeltröpfchen schmilzt, die leicht wieder erstarren. Die so gewonnene Base ist bei einer mittelst des Quecksilberthermometers nicht mehr bestimmbaren Temperatur unzersetzt destillirbar. Auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge trübt sich die Lösung der Chlorhydrate und bei einigem Stehen erscheint die Base in Form von schönen weissen Nadeln. Aus dem einen oder anderen Material hergestellt, schmilzt letztere gereinigt bei 64—66°. Gelbes und rothes Blutlaugensalz erzeugen in den Lösungen beider Salze keinen Niederschlag; Brom- und Jodkali liefern schöne Krystallisationen der entsprechenden Verbindungen; ebenso giebt Quecksilberchlorid ein in weissen und Goldchlorid ein in braunen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, welch letzteres leicht zu Oeltröpfchen schmilzt, während Ammoniumoxalat, chromsaures Kalium und Natriumphosphat keinen Niederschlag hervorbringen. Eine genauere Vergleichung hat hinsichtlich der Platindoppelsalze stattgefunden.

Platindoppelsalz des Hydrohydrastinins, $(C_{11}H_{13}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$.

Versetzt man die wässerige Lösung des aus dem Reactionsproducte abgeschiedenen Chlorhydrates mit Platinchlorid, so fallen schöne, gelbe Blättchen aus, die ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden können und bei 216° schmelzen.

Dieselben enthalten:

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{13}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$
Pt	24.60	24.58 pCt.

Die durch directe Reduction gewonnene Base liefert eine Doppelverbindung, die in Krystallform und Schmelzpunkt mit der soeben beschriebenen völlig übereinstimmt.

Zweifach chromsaures Hydrohydrastinin,
$(C_{11}H_{13}NO_2)_2H_2Cr_2O_7$.

Ganz gleiches Verhalten zeigen die Lösungen der Chlorhydrate gegen Kaliumbichromat. Sind dieselben nicht zu verdünnt, so scheiden sich beim Vermischen Oeltröpfchen aus, die nach einiger Zeit zu derben Krystallen erstarren. Löst man die Oeltröpfchen durch gelindes Erwärmen, so erhält man beim Erkalten rothe, breite Krystallblätter, welche sich am Lichte dunkel färben und bei etwa 150° verpuffen. Da Alkalien aus denselben wieder die unveränderte Hydrobase abschieden, so war zu vermuthen, dass hier das Bichromat des Hydrohydrastinins vorlag, was durch das Ergebniss der Analyse in der That bestätigt wurde.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{13}NO_2)_2H_2Cr_2O_7$
Cr_2O_3	25.8	25.4 pCt.

Ganz andere Erscheinungen nimmt man wahr, wenn man zu der Lösung der salzsauren Base einen Ueberschuss von Kaliumbichromat nebst einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzusetzt und zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkel und setzt beim Erkalten nach einiger Zeit prachtvolle, goldgelbe Krystallnadeln ab, die in heissem Wasser ziemlich schwer löslich sind und so leicht gereinigt werden können. Dieselben verlieren, dem Lichte ausgesetzt, bald ihre prachtvolle Farbe; bei 175° verpuffen sie. Behandelt man sie, in Wasser aufgeschwemmt, in der Kälte mit Kalilauge, so gewinnt man eine Base, die, aus Petroläther umkrystallisirt, bei 116—117° schmilzt, und wie im Schmelzpunkt so auch in allen anderen Eigenschaften mit dem Hydrastinin übereinstimmt. Die schönen goldgelben Nadeln sind also mit dem Bichromat dieser Base, welches schon früher [1]) beschrieben worden ist, identisch. Es sind demnach durch den oxydirenden Einfluss der Chromsäure die beiden Wasserstoffatome, welche man dem Hydrastinin durch Reduction angefügt hatte, wieder fortgenommen worden. Diese Reaction, welche äusserst empfindlich ist, tritt stets in derselben Weise ein, ganz gleichgiltig, ob die Hydrobase durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff oder durch Erhitzen mit Alkalien aus dem Hydrastinin gewonnen wurde, und lässt keinen Zweifel an der Identität beider Producte.

Bromwasserstoffsaures Hydrohydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_2 . HBr$.

Dasselbe ist schon früher beschrieben worden; bei einer nochmaligen Darstellung aus beiden Materien ist der Schmelzpunkt übereinstimmend bei 272° gefunden worden.

---

[1]) Das Bichromat des Hydrastinins hat ebenfalls die Formel $(C_{11}H_{11}NO_2)_2H_2Cr_2O_7$. Vergl. diese Berichte XX, 92.

Jodwasserstoffsaures Hydrohydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_2 . HJ$.

Wie bereits erwähnt, erhält man diese Verbindung in schönen, glänzenden Krystallen, wenn man die Lösung des salzsauren Salzes mit Jodkalium oder Jodammonium versetzt. Nach einmaliger Krystallisation aus heissem Wasser liegt der Schmelzpunkt bei 232°.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{13}NO_2)HJ$
J	39.64	39.57 pCt.

Jodäthylat des Hydrohydrastinins, $C_{11}H_{13}NO_2 . C_2H_5J$.

Das Hydrohydrastinin löst sich klar auf, wenn es mit etwas Jodäthyl erwärmt wird. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodides bleibt eine weisse Krystallmasse zurück, welche von heissem Alkohol gelöst wird und beim Erkalten desselben sich in Form schön ausgebildeter, derber Nadeln wieder absondert. Dieselben schmelzen bei 206—207° zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt, bei höherer Temperatur sich aber zersetzt. Eine Jodbestimmung ergab Folgendes:

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{13}NO_2)C_2H_5J$
Jod	36.35	36.6 pCt.

Bereitung und Eigenschaften des Oxyhydrastinins, $C_{11}H_{11}NO_3$.

Das alkoholische Filtrat, welches bei der Abscheidung des salzsauren Hydrohydrastinins aus dem Reactionsproduct erhalten wird, hinterlässt beim Verdunsten eine schmierige Masse, welche leicht erstarrt. Extrahirt man die Substanz mit siedendem Aether, so gewinnt man nach dem Verjagen desselben eine weisse, krystallinische Substanz, welche bei 95—96° schmilzt und bei mehr wie 350° unzersetzt destillirt. Einige Elementaranalysen zeigten, dass dieses Product noch nicht völlig rein war:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$
C	65.9	66.3	64.4 pCt.
H	6.47	6.3	5.36 »

Alkohol, Chloroform, Essigäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff lassen sich, da der Körper in diesen Solventien ausserordentlich leicht löslich ist, zur weiteren Reinigung nicht verwenden. Vortrefflich eignet sich aber hierzu Petroleumäther. Kocht man die Substanz längere Zeit damit, so geht sie in Lösung und beim Erkalten derselben krystallisiren schneeweisse, feine, fächerartig gruppirte Nadeln vom

Schmelzpunkt 97—98°, deren Analyse nunmehr die verlangten Werthe ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$
C	64.09	64.75	—	64.4 pCt.
H	5.91	5.86	—	5.36 »
N	—	—	7.53	6.8 »

Ein Versuch, das Oxyhydrastinin durch Behandlung mit Natriumamalgam in Hydrastinin resp. Hydrohydrastinin zu verwandeln, führte zu keinem Resultat. Ebenso wenig liess sich die Bildung eines Jodmethylates constatiren, als man den Körper mit Jodmethyl digerirte. Es erfolgt hierbei Lösung; aber die nach dem Verdunsten hinterbleibende Masse ist unveränderte Substanz.

Salzsaures Oxyhydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_3 . HCl$.

Das Oxyhydrastinin ist eine sehr schwache Base; sie löst sich in concentrirter Salzsäure auf, aber sowohl beim Verdünnen mit Wasser, wie auch beim Eindampfen zersetzt sich das gebildete Salz unter Abscheidung der Base und hieraus erklärt sich die Art und Weise, in welcher die Trennung von dem gleichzeitig entstehenden Hydrohydrastinin bewerkstelligt wurde. Zur Gewinnung des Chlorhydrates ist es erforderlich, das Oxyhydrastinin in absolutem Aether zu lösen; leitet man alsdann in diesen trockenes Salzsäuregas ein, so erfolgt bald Trübung der Flüssigkeit und es scheiden sich weisse Krystalle in reichlicher Menge aus. Dieselben wurden schnell abfiltrirt, und im Vacuum getrocknet; doch zeigte eine Chlorbestimmung, dass auch hier eine partielle Zersetzung bereits stattgefunden hatte:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3 . HCl$
Cl	13.2	14.6 pCt.

Das Salz zieht sehr leicht Wasser an und wird nicht nur durch dieses, sondern auch durch absoluten Alkohol schnell zersetzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 138°. Kaliumbichromat bringt in der Lösung des Oxyhydrastinins in starker Salzsäure eine ölige Fällung hervor. Auch auf Zusatz von Quecksilberchlorid fallen Oeltropfen aus, die aber bald erstarren, während rothes Blutlaugensalz sofort einen dicken, krystallinischen Niederschlag erzeugt.

Platinverbindung des Oxyhydrastinins.

Löst man die Base in concentrirter Salzsäure auf, so scheiden sich auf Zusatz von Platinchlorid Oeltropfen aus, die aber nach einiger Zeit zu schönen, gelben Krystallen erstarren. Im Exsiccator zerfallen dieselben zu einem gelben Pulver, welches bei 160° schmilzt. Beim Verglühen ergab sich ein Gehalt von 15.2 pCt. Platin.

Einem normal zusammengesetzten Doppelsalz von der Formel $[C_{11}H_{11}NO_3 . HCl]_2PtCl_4$ würde ein Platingehalt von 23.7 pCt., einer Verbindung von der Zusammensetzung $[C_{11}H_{11}NO_3 . HCl]_4 . PtCl_4$ ein solcher von 14.94 pCt. entsprechen. Das Doppelsalz ist in Alkohol leicht löslich und kann beim Verdunsten desselben krystallisirt erhalten werden.

Golddoppelsalz des Oxyhydrastinins.

Fügt man zu der Lösung des Körpers in Salzsäure Goldchlorid hinzu, so fällt ein rothbraunes bald erstarrendes Oel aus, die feste Masse schmilzt etwas über 100° und zersetzt sich bei circa 150°. Sie wurde gewaschen, im Exsiccator getrocknet und dann verglüht.

	Gefunden	Ber. für $[C_{11}H_{11}NO_3 . HCl]_2AuCl_3$
Au	25.05	24.48 pCt.

Nitrooxyhydrastinin, $C_{11}H_{10}NO_3 . (NO_2)$.

Das Oxyhydrastinin, löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure beim Erhitzen unter Entwicklung brauner Dämpfe auf und scheidet alsdann gelbe Flocken ab, welche aus verdünntem Alkohol oder besser aus Eisessig krystallisirt werden können. Die so gereinigte Substanz schmilzt bei 271°. In Salzsäure ist dieselbe ebenso wenig wie in Ammoniak oder Natriumcarbonat löslich. Beim Erwärmen mit Natronlauge geht der Körper dagegen in Lösung und scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure als Gallerte wieder aus.

Analysen:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}NO_3 . NO_2$
C	52.6	52.3 pCt.
H	4.57	4.7 »

Wir beabsichtigen nach Neubeschaffung des durch die vorstehenden Versuche aufgebrauchten Materials den Gegenstand weiter zu verfolgen und benutzten hier die Gelegenheit der Firma Parke, Davis in Detroit (Michigan) für Ueberlassung einer grösseren Quantität von Hydrastiswurzel unsern besten Dank auszusprechen.

505. Heinrich Goldschmidt und Natalie Polonowska: Ueber das Anisamin.

(Eingegangen am 29. August.)

Das Anisamin, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2.NH_2 & (1)\\ O.CH_3 & (4)\end{smallmatrix}$ wurde zuerst von Cannizzaro[1]) aus Anisylchlorid durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak dargestellt. Nach seinen Angaben erstarrt die anfangs flüssige Verbindung bei längerem Stehen zu kleinen Nadeln, die über 100° schmelzen. Er hat ferner das in weissen Nadeln krystallisirende chlorwasserstoffsaure Salz und das in goldgelben Blättern krystallisirende Platindoppelsalz beschrieben.

Die von dem Einen von uns gefundene Bildungsweise primärer Amine durch Reduction der Oxime erwies sich als sehr geeignet, grössere Mengen von Anisamin, wie wir sie zu einer eingehenderen Untersuchung bedurften, zu liefern. Das Ausgangsmaterial war Anisaldehyd, das wir nach den Angaben von Westenberger[2]) mit freiem Hydroxylamin behandelten. Das Anisaldoxim bildet sich momentan beim Zusammengiessen des in Alkohol gelösten Aldehyds mit der Hydroxylaminlösung, wobei Erwärmung beobachtet wird. Das sich ausscheidende Oel wird mit Aether aufgenommen. Nach dem Verjagen des Aethers erstarrt es zu einer Masse langer, derber Prismen. Das Anisaldoxim zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 61°, während Westenberger 45° angiebt. Um uns zu überzeugen, dass das von uns erhaltene Präparat, trotz des höheren Schmelzpunktes wirklich Anisaldoxim, $CH_3O.C_6H_4.CHNOH$ war, unterwarfen wir es der Analyse.

0.1798 g Substanz gaben 15.7 ccm feuchten Sticksoff bei 21° und 712 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	9.30	9.33 pCt.

Die Reduction des Oxims wurde nach dem bei der Reduction des Benzaldoxims zu Benzylamin angegebenen Verfahren[3]) vorgenommen. Sie geht sehr glatt und vollständig vor sich. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde vom Quecksilber abgegossen und mit Aether extrahirt, wodurch kleine Mengen von unangegriffenem Anisaldoxim entfernt wurden. Dann wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 117, 240.

[2]) Diese Berichte XVI, 2993.

[3]) Diese Berichte XIX, 3232.

Das klare Destillat, das stark basische Reaction zeigte, wurde mit Salzsäure versetzt und eingeengt. Aus der Lösung schieden sich lange, durchsichtige Prismen aus. Diese erwiesen sich als:

Salzsaures Anisylamin, $C_8H_{11}NO, HCl$. Dieses besitzt den Schmelzpunkt 231°, es ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen festgestellt:

0.1704 g gaben 0.3484 g Kohlensäure und 0.1129 g Wasser.

0.1024 g gaben 7.5 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 718.5 mm Druck.

0.121 g brauchten 6.97 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

	Gefunden	Berechnet
C	55.76	55.33 pCt.
H	7.34	6.92 »
N	7.83	8.07 »
Cl	21.03	21.04 »

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}NO, HCl)_2PtCl_4$, fällt aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid sofort in goldgelben, glänzenden Blättchen aus. Es wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

0.1112 g gaben 0.0317 g Platin.

0.1006 g gaben 0.0295 g Platin.

	Gefunden		Berechnet
Pt	28.51	28.44	28.45 pCt.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_8H_{11}NO, HCl, HgCl_2 + H_2O$, fällt beim Versetzen der concentrirten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in silberglänzenden Blättchen aus. Es wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, gereinigt. Das Krystallwasser ist sehr fest gebunden. Es entweicht erst beim Erhitzen auf 130° vollständig. Das Salz schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

0.1661 g der lufttrockenen Substanz gaben 0.0832 g Schwefelquecksilber.

0.1520 g gaben 0.076 g Schwefelquecksilber.

0.2276 g verloren beim Erhitzen auf 130° 0.0091 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet
Hg	43.18	43.12	43.26 pCt.
H_2O	4.0	—	3.89 »

Die freie Base, das Anisamin, wurde aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes mittelst Natron in Freiheit gesetzt. Sie wurde mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Aetzkali getrocknet und der Aether sodann vertrieben. Das zurückbleibende Oel destillirt völlig unzersetzt bei 234—235° (Barometerstand 724 mm). So gereinigt stellt das Anisamin ein farbloses Oel von basischem Geruch vor, das in Wasser löslich ist. Aether entzieht der wässerigen Lösung fast nichts von der Base. Auf Zusatz von Alkalien scheidet es sich

aus der Lösung aus. Bei Abschluss der Luft bleibt das Anisamin flüssig. Sobald man es aber an der Luft stehen lässt, erstarrt es zu kleinen weissen Nädelchen, die bei 110° schmelzen. Diese sind eine Verbindung des Anisamins mit Kohlensäure, was schon daraus hervorgeht, dass sie sich in stärkeren Säuren unter Kohlensäureentwickelung lösen. Offenbar ist der feste Körper anisylcarbaminsaures Anisylamin. Cannizzaro's Angabe, dass die Base beim Stehen fest wird, bezieht sich demnach auf die Bildung dieser Verbindung.

Von Derivaten des Anisamins haben wir folgende dargestellt:

Acetylanisamin (Anisylacetamid),
$CH_3O . C_6H_4 . CH_2 . NH . C_2H_3O$.

Das Anisamin reagirte mit Essigsäureanhydrid unter starker Erwärmung. Auf Wasserzusatz schied sich der Acetylkörper krystallinisch aus. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er Büschel farbloser Nadeln. Schmelzpunkt 96°.

0.1182 g lieferten 8.9 ccm feuchten Stickstoff bei 30° und 726 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	8.03	7.83 pCt.

Anisylharnstoff, $CH_3O . C_6H_4 . CH_2 . NH . CO . NH_2$.

Salzsaures Anisamin wurde mit der aequivalenten Menge Kaliumisocyanat in Wasser gelöst. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade schieden sich lange, dünne, durchsichtige Nadeln aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt bei 167° schmolzen.

0.1034 g gaben 15.2 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 723.5 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	15.74	15.56 pCt.

Anisylthioharnstoff, $CH_3O . C_6H_4 . CH_2 . NH . CS . NH_2$ wird beim Eindampfen der wässerigen Lösung äquivalenter Mengen des salzsauren Salzes und von Rhodanammonium erhalten. Er wird dem Verdampfungsrückstand mit Aetheralkohol entzogen. Aus Alkohol krystallisirt er in sternförmig angeordneten, durchsichtigen Nadeln, die bei 95° schmelzen und in Wasser leicht löslich sind.

Dianisylthioharnstoff, $(CH_3O . C_6H_4 . CH_2 . NH)_2CS$. Wird Anisamin mit Schwefelkohlenstoff zusammengebracht, so entsteht unter Wärmeentwicklung ein festes Additionsproduct. Wird dieses mit Alkohol gekocht, solange Schwefelwasserstoff entweicht, und wird der Alkohol dann verdunstet, so hinterbleibt Dianisylthioharnstoff, farblose Nadeln, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden. Schmp. 149—150°.

0.0839 g gaben 7.1 pCt. feuchten Stickstoff bei 24° und 725 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	9.0	8.86 pCt.

Nitrirung des Acetylanisamins.

Amsel und Hofmann[1]) erhielten durch Nitriren von Acetylbenzylamin das *p*-Nitrobenzylacetamid, $C_6H_4\begin{cases} CH_2 . NH . C_2H_3O & (1) \\ NO_2 & (4). \end{cases}$

Da im Anisamin die Parastelle zu der amidhaltigen Seitenkette durch die Methoxylgruppe besetzt ist, so war zu erwarten, dass bei der Nitrirung der Acetylverbindung die Substitution in der Ortho- oder in der Metastellung stattfindet. Wir haben den Verlauf der Nitrirung der Untersuchung unterworfen.

Acetylanisamin wurde in kleinen Portionen in stark gekühlte rauchende Salpetersäure eingetragen. Die Lösung wurde in Eiswasser gegossen, wobei sich geringe Mengen gelblicher Flocken abschieden, von denen abfiltrirt wurde. Dann wurde mit Ammoniak übersättigt, worauf die Ausscheidung eines reichlichen gelben, krystallinischen Niederschlages begann. Dieser wurde abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden schwach gelblich gefärbte, schöne Prismen vom Schmelzpunkt 137° gewonnen. In heissem Wasser, Aether und Benzol ist der Körper sehr schwer löslich. Der Analyse zufolge ist er Nitroacetylanisamin, $C_6H_3\begin{cases} OCH_3 \\ NO_2 \\ CH_2 . NH . C_2H_3O . \end{cases}$

0.1082 g gaben 12.8 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 722.5 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	12.50	12.50 pCt.

Um die Stellung der Nitrogruppe aufzuklären, wurde das Nitroacetylanisamin der Oxydation unterworfen. 1 g des Körpers wurde mit einer Lösung von 2.5 g Kaliumbichromat in 15 Theile Wasser und 5 g concentrirter Schwefelsäure gekocht. Dann wurde filtrirt und der erhaltene feste Körper mit Ammoniak behandelt. Ein Theil löste sich, während unangegriffener Nitrokörper zurückblieb.

Aus der ammoniakalischen Lösung fiel mit Salzsäure ein weisser Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisirt in feinen weissen Nädelchen, vom Schmp. 186°, erhalten wurde. Der Körper zeigte stark saure Eigenschaften und erwies sich als identisch mit der Nitranissäure, $C_6H_4\begin{cases} COOH & (1) \\ NO_2 & (3) \\ OCH_3 & (4). \end{cases}$

Die Zusammensetzung folgte aus der Analyse des Barytsalzes, das durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum als weisser, flockiger Niederschlag erhalten wurde.

0.0532 g bei 180° getrocknete Substanz gab 0.0201 g Baryumcarbonat.

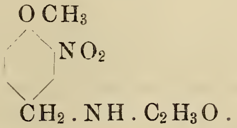
---

[1]) Diese Berichte XIX, 1284.

	Gefunden	Berechnet
Ba	26.26	25.89 pCt.

Die Identität ergab sich aus dem Schmelzpunkt und den Löslichkeitsverhältnissen. Wir bereiteten uns ferner den Methylester der von uns erhaltenen Säure. Dieser krystallisirte in weissen Nadeln vom Schmp. 108°. Für den Methylester der Nitranissäure wird von Cahours[1]) der Schmp. 100° angegeben. Um diesen Unterschied aufzuklären, stellten wir durch Nitrirung von Anissäure Nitranissäure dar und verwandelten diese in den Methylester. Derselbe glich im Aussehen dem zuerst gewonnenen vollständig und zeigte ebenfalls der Schmp. 108°. Es kann also an der Identität des Oxydationsproductes das Nitroacetylanisamins mit der Nitranissäure nicht gezweifelt werden.

Damit ist aber die Constitution des Nitroacetylanisamins völlig aufgeklärt. Diese wird durch die folgende Formel gegeben:



Es ist als *m*-Nitranisylacetamid zu bezeichnen.

Wie oben erwähnt, beobachteten wir beim Eingiessen des Nitrirungsgemisches in Wasser einen geringen, flockigen Niederschlag, dessen Menge zunahm, wenn die Nitrirung zu rasch ausgeführt wurde. Die Untersuchung desselben ergab, dass er *p*-Nitranisol, $C_6H_4<^{NO_2\ (1)}_{OCH_3\ (4)}$ war. Der Körper krystallisirte aus Alkohol in breiten, gelben Prismen vom Schmp. 51°. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_7H_7NO_3$.

0.1329 g lieferten 11.1 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	8.96	9.15 pCt.

Die Verbindung wurde zum Zweck der vollständigen Identificirung mit Zinn und Salzsäure reducirt. Nach der Entfernung des Zinns mittelst Schwefelwasserstoffs wurde das Filtrat concentrirt und dann mit Natronlauge versetzt. Es fiel ein weisser krystallinischer Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisirt farblose Nadeln bildete. Er schmolz bei 52°, besass einen angenehmen Geruch und zeigte ausgesprochen basische Eigenschaften. Aus der salzsauren Lösung fällte Platinchlorid ein goldgelbes Doppelsalz aus.

Mit Chromsäuremischung erwärmt gab die Verbindung den charakteristischen Chinongeruch. Alle diese Eigenschaften sprechen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 56, 351.

für das Vorliegen von *p*-Anisidin, $C_6H_4<^{NH_2\ (1)}_{OCH_3\ (4)}$. Die Analyse stimmte ebenfalls auf eine solche Verbindung.

0.086 g gaben 9.25 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 725 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	11.31	11.38 pCt.

Somit wird nachgewiesen, dass als Nebenproduct der Nitrirung von Acetylanisamin *p*-Nitranisol entsteht. Das Auftreten dieses Körpers erinnert an die Entstehung von *p*-Nitrozimmtsäure bei der Nitrirung von Cumenylacrylsäure[1]).

Reduction des *m*-Nitranisylacetamids.

Versuche, aus dem Nitroacetylanisamin die Acetylgruppe zu eliminiren, führten nicht zu dem gewünschten Resultat. Hingegen zeigte es sich, dass bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure die Acetylgruppe entfernt wird und man zu dem *m*-Amidoanisamin gelangt, so wie Amsel und Hofmann (loc. cit.) bei der Reduction des Nitroacetylbenzylamins *p*-Amidobenzylamin erhielten.

Wenn nach Beendigung der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf den Nitrokörper das gelöste Zinn entfernt ist und die Lösung eingeengt wird, so scheiden sich kleine, dünne, farblose Nädelchen, das salzsaure Salz, aus. Dieses ist sehr unbeständiger Natur und färbt sich rasch schwarz. Aus seiner concentrirten Lösung fällt Platinchlorid orangegelbe Blättchen aus, die rasch abfiltrirt und getrocknet werden müssen, da sie sich sonst zersetzen.

Es ist das Platindoppelsalz des salzsauren *m*-Amidoanisamins. Diesem kommt eine ähnliche Formel zu, wie dem Chloroplatinat des salzsauren Amidobenzylamins. Die Analyse stimmte auf die Formel $[C_6H_3(OCH_3)(NH_2HCl)CH_2 . NH_2HCl]_2PtCl_4$.

0.0884 g gaben 0.0219 g Platin.

	Gefunden	Berechnet
Pt	24.77	24.56 pCt.

Das freie *m*-Amidoanisamin ist ein Oel von basischem Geruch, das beim Stehen an der Luft Kohlensäure anzieht und fest wird. Es ist in Aether schwer löslich und mit Wasserdämpfen fast gar nicht flüchtig.

Diacetyl-*m*-Amidoanisamin, $C_6H_3\begin{cases} CH_2 . NH . C_2H_3O\ (1) \\ NH . C_2H_3O\ (3) \\ OCH_3\ (4) \end{cases}$

Wird die freie Base mit Essigsäureanhydrid vereinigt, so tritt eine heftige Reaction unter Wärmeentwickelung ein. Es scheiden sich weisse Nadeln aus, die erst aus heissem Wasser, dann aus Alkohol

[1]) Einhorn und Hess, diese Berichte XVII, 2016.

umkrystallisirt wurden. Sie besassen den Schmelzpunkt 185°. In verdünnten Säuren löste sich der Körper auf, Alkalien fällten ihn wieder aus.

0.0658 g gaben 7.3 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 721 mm Druck.
0.0885 g gaben 9.8 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 721 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
N	11.94	11.76	11.87 pCt.

Somit ist der bei 185° schmelzende Körper Diacetyl-*m*-Amidoanisamin.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

---

506. Heinrich Goldschmidt und August Gessner: Ueber das Cumylamin.

[Eingegangen am 3. August.]

Rossi[1]) erhielt durch Erhitzen von Cumenylchlorid mit alkoholischem Ammoniak das Cumylamin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_3H_7}{CH_2 . NH_2}\genfrac{}{}{0pt}{}{(1)}{(4)}$ gleichzeitig mit Dicumylamin und Tricumylamin. Später hat Czumpelik[2]) diese Base aus Thiocuminamid, $C_3H_7 . C_6H_4 . CS . NH_2$, durch Reduction mit Zink und Salzsäure dargestellt. Eine weitere Untersuchung der Base rührt von Raab[3]) her, die eine Reihe von Derivaten derselben kennen lehrte. Raab ging vom Cumenylchlorid, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2Cl$, aus. Dieses verwandelte er in das Cumenylisocyanat, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . NCO$. Durch Destillation desselben, sowie des Cumenylharnstoffs, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . NH . CONH_2$, mit Kali erhielt er das freie Cumylamin, das zur Darstellung weiterer Derivate diente. Ueber die Eigenschaften des Cumylamins findet sich in der Literatur die Angabe, dass es ein in Wasser fast unlösliches Oel ist, welches bei 280° unter theilweiser Zersetzung siedet.

Wir haben das Cumylamin einer neuerlichen Untersuchung unterworfen. Es gelang uns leicht, dasselbe in grösseren Quantitäten darzustellen, indem wir das von Westenberger[4]) beschriebene Cuminaldoxim, $C_3H_7 . C_6H_4 . CHNOH$, mit 2½ procentigem Natriumamalgam und Essigsäure reducirten. Die Reduction wurde in alkoholischer

---

[1]) Ann. Suppl. 1, 141.
[2]) Diese Berichte II, 185.
[3]) Diese Berichte VIII, 1848; diese Berichte X, 52.
[4]) Diese Berichte XVI, 2994.

Lösung bei 40—50° vorgenommen und lieferte sehr gute Ausbeuten. Auf 5 g Cuminaldoxim verwandten wir 150 g Natriumamalgam und 12 g Eisessig. Nach Vollendung der Reduction wurde mit Wasser verdünnt, vom Quecksilber abgegossen und mit Aether ausgezogen. So wurden kleine Mengen des Aldoxims zurückgewonnen. Dann wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Mit dem Wasser destillirt ein Oel von basischem Geruch. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und eingedampft.

Zur Isolirung der freien Base wurde die concentrirte Flüssigkeit alkalisch gemacht und zweimal mit Aether extrahirt. Die ätherischen Lösungen wurden mit festem Aetzkali getrocknet, worauf der Aether vertrieben wurde. Das zurückbleibende Oel wurde der zweimaligen Destillation unterworfen. Es zeigte sich, dass das Cumylamin $(CH_3)_2 . CH . C_6H_4 . CH_2 . NH_2$ eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 225—227° (Barometerstand 724 mm) ist. Die ältere Angabe über den Siedepunkt ist demnach unrichtig. Das Cumylamin besitzt basischen Geruch und ist in Wasser fast unlöslich, wodurch es sich von den niederen Homologen wesentlich unterscheidet. Beim Stehen an der Luft zieht es rasch Kohlensäure an und erstarrt zu einer festen Masse, die wohl cumenylcarbaminsaures Cumylamin, $C_{10}H_{13} . NH . COO . NH_3 . C_{10}H_{13}$, ist.

Das salzsaure Cumylamin, $C_{10}H_{15}N, HCl$, stellt aus Wasser umkrystallisirt glänzende, farblose Blättchen vor. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

0.2229 g gaben 0.1731 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet
Cl	19.21	19.14 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{15}N, HCl)_2PtCl_4$, fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid als hellgelber, in kaltem und heissem Wasser fast unlöslicher Niederschlag aus.

0.1223 g gaben beim Glühen 0.0334 g Platin.

	Gefunden	Berechnet
Pt	27.31	27.48 pCt.

Um die Identität unseres Cumylamins mit dem aus Cumenylchlorid bereiteten nachzuweisen, stellten wir uns einige der von Raab beschriebenen Derivate dar.

Cumenylharnstoff, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . NH . CO . NH_2$. Raab bereitete diese Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf Cumenylisocyanat. Er beschreibt sie als in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 133° krystallisirend. Wir gingen vom salzsauren Cumylamin aus, das wir in Wasser lösten und mit der Lösung der äquivalenten Menge von Kaliumisocyanat erwärmten. Bald schied sich ein weisser

Niederschlag aus, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. So wurden feine, weisse Nadeln gewonnen, die den Schmelzpunkt 135° zeigten. Der Analyse zufolge war der Körper Cumenylharnstoff.

0.1303 g gaben 18.2 ccm feuchten Stickstoff bei 26° und 722.5 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	14.70	14.58 pCt.

Phenylcumenylharnstoff, $CO<\begin{matrix}NH . CH_2 . C_6H_4 . C_3H_7\\ NH . C_6H_5\end{matrix}$ wurde von Raab aus Cumenylisocyanat und Anilin in Form von feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 146° erhalten. Wir bereiteten die Verbindung, indem wir zur ätherischen Lösung von Cumylamin die äquivalente Menge von Phenylisocyanat, ebenfalls in Aether gelöst, hinzufügten. Die Reaction erfolgte momentan unter Erwärmung und Ausscheidung eines weissen, krystallinischen Körpers. Zur Reinigung wurde der Niederschlag aus heissem Benzol umkrystallisirt. So wurden feine, weisse, verfilzte Nadeln erhalten, die bei 143.5° schmolzen und die Zusammensetzung des Phenylcumenylharnstoffs besassen.

0.1409 g gaben 14.1 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 724.5 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet
N	10.60	10.45 pCt.

Dicumenylthioharnstoff, $(C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . NH)_2CS$. Diese Verbindung war von Raab durch Einwirkung von Cumylamin auf Cumenylsenföl, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . NCS$, erhalten worden, sowie auch durch Kochen des Additionsproductes von Cumylamin und Schwefelkohlenstoff mit Alkohol. Es krystallisirt nach seiner Angabe in weissen atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 128°. Wir gingen ebenfalls vom Additionsproduct von Cumylamin und Schwefelkohlenstoff aus. Die Umwandlung in Dicumenylthioharnstoff geht rascher vor sich, wenn man statt mit reinem Alkohol mit Alkohol, dem etwas Kali zugesetzt ist, kocht. Die alkoholische Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und der ausgeschiedene Niederschlag aus heissem Benzol umkrystallisirt. So wurden glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 127—128° erhalten, die der Analyse zufolge Dicumenylthioharnstoff waren.

0.1222 g gaben 0.0813 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
S	9.15	9.41 pCt.

Durch diese Versuche war die Identität des aus Cuminaldoxim bereiteten Cumylamins mit dem aus Cumenylchlorid dargestellten nachgewiesen.

Wir haben noch die folgenden Derivate des Cumylamins dargestellt:

Acetylcumylamin, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . NH . C_2H_3O$. Cumylamin reagirt lebhaft mit Essigsäureanhydrid. Die Reactions-

mischung wurde mit Wasser versetzt und eingedampft. Es hinterblieb ein Oel, das mit der Zeit zu einer strahligkrystallinischen Masse erstarrte. Der Körper wurde aus heissem Ligroïn, worin er ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. So wurden perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 65° erhalten, die der reine Acetylkörper waren.

0.2119 g gaben 15.2 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 722.5 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	7.71	7.33 pCt.

Das Acetylcumylamin ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in heissem Wasser und heissem Ligroïn schwer löslich, in kaltem Ligroïn fast unlöslich.

Cumenylthioharnstoff, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . NH . CS . NH_2$, wurde durch Eindampfen der wässerigen Lösung von salzsaurem Cumylamin mit der Lösung der äquivalenten Menge Rhodanammonium bereitet. Dem Verdampfungsrückstand wurde der Harnstoff durch Extraction mit heissem Benzol entzogen. Zur Reinigung wurde der so erhaltene Körper nochmals aus Benzol umkrystallisirt. Er bildete farblose Blättchen, die bei 100° zu sintern begannen und bei 110° geschmolzen waren.

0.1220 g gaben 15.3 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 724 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	13.30	13.46 pCt.

Der Cumenylthioharnstoff ist in kaltem Wasser leicht löslich.

Phenylcumenylthioharnstoff, $CS<\begin{matrix}NH . CH_2 . C_6H_4 . C_3H_7 \\ NH . C_6H_5\end{matrix}$

wurde durch Vereinigung der ätherischen Lösungen äquivalenter Mengen von Cumylamin und Phenylsenföl bereitet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine ölige Masse, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde sie in wenig heissem Benzol gelöst und die Lösung in Ligroïn gegossen. Hierbei schied sich ein schneeweisser, aus mikroskopischen Täfelchen bestehender Niederschlag aus. Der Körper begann bei 96° zu sintern und schmolz vollständig bei 106°. Er war in Alkohol und Benzol leicht, in heissem Wasser und heissem Ligroïn weniger löslich.

0.1417 g gaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei 723.5 mm Druck und 25.3°.

	Gefunden	Berechnet
N	10.01	9.86 pCt.

Die Untersuchung über Cumylamin wird fortgesetzt.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

507. Moritz Hönig: Ueber Nitrochlortoluole und Chlortoluidine[1]).

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. August.)

Wie früher gezeigt wurde, entsteht bei der Nitrirung des *o*-Chlortoluols neben asymmetrischem *m*-Nitro-*o*-chlortoluol noch ein zweiter Nitrokörper, der bei der Reduction ein flüssiges Chlortoluidin liefert. Um letzteres zu isoliren, wurde folgendermaassen verfahren: das Gemenge von Nitrochlortoluolen wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt. Aus dem Basengemenge schied sich das bei 83^0 schmelzende asymmetrische *o*-Chlor-*m*-toluidin aus. Die flüssig bleibenden Antheile wurden von dem festen Körper abgegossen und mit Essigsäureanhydrid erwärmt. So wurde ein Gemenge von Acetylkörpern erhalten, das Anfangs schmierig war, in Berührung mit Wasser aber bald krystallinisch erstarrte. Beim Kochen mit Wasser löst sich ein Theil sofort auf, ein anderer schmolz zu einem Flüssigkeitstropfen zusammen. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten weisse Nadeln aus, deren Schmelzpunkt noch zwischen weiten Grenzen schwankte, der geschmolzene Theil hingegen zeigte nach dem Erstarren den Schmelzpunkt 90^0, er war also fast reines asymmetrisches *o*-Chlor-*m*-acettoluid, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{Cl}\overset{5}{N}H \,.\, C_2H_3O$.

Die weissen Nadeln wurden abermals mit Wasser ausgekocht, wobei wiederum etwas von dem bei 90^0 schmelzenden Körper zurückblieb, und diese Operation so oft wiederholt, bis die aus dem Wasser auskrystallisirende Verbindung ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Schliesslich wurde ein constant bei 136^0 schmelzender Acetylkörper erhalten.

0.0675 g desselben gaben bei 712 mm Druck und 16^0 4.4 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7ClN \,.\, C_2H_3O$
N	7.11	7.63 pCt.

Die Ausbeute an diesem Körper war äusserst gering.

Constitution des Chloracettoluids vom Schmelzpunkt 136^0.

Die Stellung des Chlors zur Methylgruppe ist bekannt, da das Ausgangsmaterial *o*-Chlortoluol war. Es handelt sich also nur um Bestimmung der relativen Stellung der Amidgruppe.

Zunächst wurde der Acetylkörper durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 200^0 verseift. Hierbei wurde ein in langen,

[1]) Frühere Mittheilungen, s. diese Berichte XIX, 2438; XX, 199.

farblosen Spiessen krystallisirendes salzsaures Chlortoluidin erhalten. Die daraus isolirte Base war flüssig und konnte in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz nicht zum Erstarren gebracht werden. Um das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, wurde die Base eine Stunde lang mit alkoholischem Natron und Zinkstaub gekocht und dann die Mischung mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde mit Salzsäure versetzt und eingedampft. Dann wurde die concentrirte Lösung mit Alkali versetzt. Es schieden sich basisch riechende, in der Kälte nicht erstarrende Oeltröpfchen aus, die sich als chlorfrei erwiesen. Es musste also ein Toluidin vorliegen, und zwar entweder *o*- oder *m*-Toluidin, da gegen das Vorhandensein von *p*-Toluidin die flüssige Beschaffenheit des Reactionsproductes sprach.

Das Oel wurde mit Essigsäureanhydrid gekocht. Das entstehende Acetylderivat krystallisirte in Nadeln, die bei 103—105° schmolzen, es war folglich *o*-Acettoluid. Dafür, dass die chlorfreie Base *o*-Toluidin war, sprachen noch folgende Beobachtungen: Die freie Base gab mit Chlorkalk die für *o*-Toluidin charakteristische Farbenreaction, ferner gab der Acetylkörper mit Salpetersäure behandelt ein bei 190° schmelzendes Nitroproduct. Aus diesem liess sich durch Verseifung ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 128° gewinnen, offenbar asymmetrisches *m*-Nitro-*o*-Toluidin, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{N}H_2\overset{5}{N}O_2$.

Damit ist nachgewiesen, dass dem flüssigen Chlortoluidin die Formel $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{Cl}\overset{6}{N}H_2$ zukommt. Bei der Nitrirung von *o*-Chlortoluol entstehen demnach asymmetrisch *m*-Nitro-*o*-Chlortoluol, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{Cl}\overset{5}{N}O_2$, und *o*-Nitro-*o*-chlortoluol, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{Cl}\overset{6}{N}O_2$.

Symmetrisches Nitrochlortoluol, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{Cl}\overset{5}{N}O_2$.

Im *m*-Dinitro-*p*-toluidin, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{N}O_2\overset{4}{N}H_2\overset{5}{N}O_2$, dargestellt nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg[1]), wurde nach der Vorschrift von Staedel[2]) die Amidgruppe gegen Wasserstoff ausgetauscht. Um die Ausbeute an symmetrischem Dinitrotoluol, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{N}O_2\overset{5}{N}O_2$, zu erhöhen, wurde letzteres Verfahren später dahin modificirt, dass zu dem in heissem absolutem Alkohol suspendirten Dinitrotoluidin trockenes Nitrosylsulfat zugesetzt wurde. Nachdem die Hauptmenge des Alkohols verjagt war, wurde mit Wasser gefällt und der sich ausscheidende krystallinische Niederschlag abfiltrirt. Man erhält so 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an sym-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 158, 341.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 217, 187.

metrischem Dinitrotoluol vom Schmelzpunkt 90—91°. Durch Reduction mit der berechneten Menge Schwefelammonium gewinnt man daraus *m*-Nitro-*m*-toluidin, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{N}H_2\overset{5}{N}O_2$, vom Schmelzpunkt 98°. In diesem wurde die Amidgruppe nach dem Verfahren von Sandmeyer durch Chlor ersetzt. Aus der Reactionsmasse wurden durch Destillation mit Wasserdampf gelbe Nadeln isolirt, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 55° zeigten.

0.1012 g gaben 7.6 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	8.44	8.16 pCt.

Die Analyse und die Bildungsweise beweisen, dass der Körper symmetrisches Nitrochlortoluol, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{Cl}\overset{5}{N}O_2$, ist.

Symmetrisches Chlortoluidin, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{Cl}\overset{5}{N}H_2$.

Reducirt man das Nitrochlortoluol vom Schmelzpunkt 55° mit Zinn und Salzsäure, so erhält man bei der Destillation des alkalisch gemachten Reductionsgemenges mit Wasserdämpfen ein basisches Oel, welches den Siedepunkt 242° (bei 730 mm Druck) besitzt und in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz nicht erstarrt. In Salzsäure löst es sich unter Bildung eines in kleinen Nädelchen krystallisirenden salzsauren Salzes, das sich an der Luft röthet. Die Analyse ergab, dass wirklich ein salzsaures Chlortoluidin vorlag. Das Oel vom Siedepunkt 242° war demnach das symmetrische Chlortoluidin, $C_9H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{Cl}\overset{5}{N}H_2$.

0.1192 g des salzsauren Salzes gaben mit Silbernitrat gefällt 0.0971 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet
HCl	20.71	20.50 pCt.

Das Nitrat des symmetrischen Chlortoluidins krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 198° unter Zersetzung schmelzen.

Das symmetrische Chloracettoluid, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{Cl}\overset{5}{N}H.C_2H_3O$, erhalten durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid, krystallisirt in weissen Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind und den Schmelzpunkt 146° besitzen.

0.1406 g gaben 9.5 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 735 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	7.39	7.63 pCt.

Dinitro-*p*-Chlortoluole.

Wie in der ersten Mittheilung über Nitrochlortoluole angegeben ist, bildet sich bei der Nitrirung von *p*-Chlortoluol, wenn dieselbe mit rauchender Salpetersäure ausgeführt wird, neben den beiden Mononitrochlortoluolen auch ein Dinitro-*p*-Chlortoluol vom Schmelz-

punkt 76°. Um dessen Constitution aufzuklären, habe ich es mit Zinn und Salzsäure reducirt, der alkalisch gemachten Reductionsmasse die entstandene Base mittelst Aether entzogen und in die ätherische Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Das entstandene salzsaure Chlortoluylendiamin, das sehr zersetzlich war, wurde zu den bekannten Reactionen auf die Diamine verwendet. Mit Oxydationsmitteln gab es kein Chinon, war also kein Paradiamin. Die Farbenreactionen mit salpetriger Säure und mit Diazobenzolsalzen traten nicht ein, folglich konnte auch kein Metadiamin vorliegen. Als das salzsaure Salz mit Benzaldehyd erwärmt wurde, trat deutliche Salzsäureentwickelung ein. Dies beweist, dass das Reductionsproduct des bei 76° schmelzenden Dinitro-*p*-chlortoluols ein Orthodiamin ist. Daher muss dem Dinitrochlortoluol die Formel $C_6H_2\overset{1}{C}H_3\overset{2}{N}O_2\overset{3}{N}O_2\overset{4}{Cl}$ zukommen. Mit dieser Formel steht auch die Eigenschaft dieses Körpers, sich in Alkalien zu lösen, in Einklang.

Behandelt man das *o*-Nitro-*p*-chlortoluol, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{N}O_2\overset{4}{Cl}$, (Schmelzpunkt 38°), mit einem Gemenge rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, so entsteht ein anderes Dinitrochlortoluol. Dieses krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 101°.

0.0623 g der neuen Verbindung gaben 7.6 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 713 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5ClN_2O_4$
N	13.26	12.93 pCt.

Reducirt giebt der Körper ein öliges Chlortoluylendiamin, dessen salzsaures Salz weisse, sich schnell schwärzende Blättchen bildet. Dasselbe gab die Vesuvin- und Chrysoidinreaction, folglich ist das Reductionsproduct ein Metadiamin, und dem bei 101° schmelzenden Dinitro-*p*-chlortoluol kommt die Formel $C_6H_2\overset{1}{C}H_3\overset{2}{N}O_2\overset{4}{Cl}\overset{6}{N}O_2$ zu.

Das *m*-Nitro-*p*-chlortoluol, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{N}O_2\overset{4}{Cl}$, (Schmelzpunkt 7°) giebt mit rauchender Salpetersäure ein in langen, weissen Nadeln krystallisirendes Product vom Schmelzpunkt 48°. Auch dieses ist ein Dinitrochlortoluol.

0.187 g gaben bei 716 mm Druck und 19° 22.1 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5ClN_2O_4$
N	12.76	12.93 pCt.

Reducirt gab die Verbindung ein festes Chlortoluylendiamin vom Schmelzpunkt 111°. Dieses gab ebenfalls die Vesuvin- und Chrysoidinreaction, war also ein Metadiamin. Die Formel des bei 48° schmelzenden Dinitro-*p*-chlortoluols ist demnach $C_6H_2\overset{1}{C}H_2\overset{3}{N}O_2\overset{4}{Cl}\overset{5}{N}O_2$.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

508. K. Heumann und J. Wiernik: Ueber Phenylderivate des Aethans.

(Eingegangen am 5. August 1887.)

In Anschluss an unsere Mittheilung[1]) können wir heute über die Resultate der Untersuchungen berichten, welche zum Zweck der Darstellung von phenylsubstituirten Aethanderivaten unternommen worden sind. Es wurde studirt die Einwirkung von Aethylenglycol, Monochloraethylenchlorid und Hexachlorkohlenstoff auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink.

Einwirkung von Aethylenglycol auf Dimethylanilin.

1 Molekül Glycol wurde mit etwas mehr als 2 Molekülen Dimethylanilin und 100 g Chlorzink auf dem Dampfbade (auch auf dem Sandbade bei 100—120°) erhitzt und das Gemenge öfters umgeschüttelt. Die Anfangs gelbgrüne Flüssigkeit färbte sich nach 1—2 Tagen bläulich und später immer mehr und mehr blau. Als die Intensität der Färbung nicht mehr merklich zunahm und man sich durch täglich herausgenommene Proben überzeugte, dass die Menge unveränderten Dimethylanilins fast nicht mehr abnahm, was nach 14 Tagen der Fall war, wurde das Erhitzen unterbrochen. Die Reactionsmasse wurde darauf mit Natronlauge alkalisch gemacht und das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Durch Ausschütteln des Rückstandes mit Aether gewann man ein braunes Oel, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Der Krystallbrei wurde durch Absaugen vor der Pumpe und Waschen mit kaltem Alkohol von der anhaftenden braunen öligen Schmiere befreit und auf Thontellern getrocknet. Das zurückgebliebene hellblaue Pulver löste man in siedendem Alkohol auf. Es krystallisirte beim Erkalten ein Gemenge von hellglänzenden kurzen Nädelchen und langen graugrünen, zu ganzen Flächen gruppirten Spiessen. Aus der Mutterlauge krystallisirten grösstentheils graublaue Blätter neben einer unbedeutenden Menge der glänzenden Nädelchen. Beim Umkrystallisiren bekam man statt Blätter ebenfalls Spiesse. Dieselben sind leichter löslich in warmen Alkohol und liessen sich durch fractionirte Krystallisation von den glänzenden Nädelchen, die erst bei Siedetemperatur des Alkohols vollständig in Lösung gehen, trennen. Die ersteren schmelzen bei 89°, die letzteren bei 173°. Beide Körper werden bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Essigsäure blauviolett. Der höher schmelzende liefert einen echten Farbstoff, welcher Seide ähnlich dem Methylviolett anfärbt; die andere Verbindung wird bald grün und dann gelb (färbt ebenfalls Seide, aber schwach).

---

[1]) Diese Berichte XX, 909.

Die Elementaranalysen ergaben folgendes:

Körper vom Schmelzpunkt 89°

1°. 0.1454 g Substanz gaben 0.4295 g CO_2 und 0.1298 g H_2O.
2°. 0.1022 g Substanz gaben 0.3021 g CO_2 und 0.0914 g H_2O.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für CH_3 | $CH_2 . C_6H_4N(CH_3)_2$
C	80.62	80.61	80.53 pCt.
H	9.91	9.94	10.07 »

Körper vom Schmelzpunkt 173°

0.1726 g Substanz gaben 0.5111 g CO_2 und 0.1342 g H_2O.

	Gefunden	Ber. für $CH \begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases}$
C	80.76	80.42 pCt.
H	8.63	8.31 »

Die niedriger schmelzende Verbindung wäre demnach das Dimethylamidophenyläthan, das erste Glied der Reihe der phenylsubstituirten Aethane; die Nädelchen vom Schmelzpunkt 173° — das Hexamethylparaleukanilin.

Die gleichzeitige Bildung dieser zwei Körper bei der Einwirkung von Aethylenglycol auf Dimethylanilin kann nur in der Weise erklärt werden, dass das Glycol sich in Aethylalkohol und Sauerstoff spaltet. Der Sauerstoff oxydirt einen Theil des Dimethylanilins zu Methylviolett und seiner Leukobase, während der Aethylalkohol im status nascendi mit dem Rest des Dimethylanilins nach folgender Gleichung in Verbindung tritt:

$$CH_3 . CH_2OH + H . C_6H_4N(CH_3)_2 = H_2O + CH_3 . CH_2C_6H_4N(CH_3)_2.$$

Das erzielte Product ist das Dimethylderivat des von Benz[1]) durch Erhitzen von Anilin mit Aethylalkohol und Chlorzink im Rohr bei 280° erhaltenen *p*-Amidoäthylbenzols

Für die Parastellung der Aethylgruppe zur Dimethylamidogruppe im Dimethylamidophenylaethan spricht ebenfalls die Entstehung von Chinon beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Das Dimethylamidophenyläthan krystallisirt aus Alkohol in Spiessen, bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung — in gut aus-

---

[1]) Diese Berichte XV, 1646.

gebildeten, zolllangen, dreikantigen Prismen, deren Farbe an die des Topas erinnert. Es ist leicht löslich in Aether, in warmem Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser. In Säuren löst es sich leicht auf, bildet jedoch zerfliessliche, schwer krystallisirende Salze. Platinchlorid erzeugt eine gelbliche Fällung, welche sich an der Luft grünlich färbt; das Platindoppelsalz zersetzt sich schon in gelinder Wärme.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich die Base folgendermaassen:

Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure — blauviolett, bei Ueberoxydation röthlich und schmutziggrün,

Bleisuperoxyd und verdünnte Salzsäure — vorübergehend blau, dann gelbgrün und gelbroth,

Mangansuperoxyd und Essigsäure — blau, dann röthlich und schmutziggrün,

Eisenchlorid und salzsaure Lösung der Base — keine Reaction,

Kaliumbichromat und schwefelsaure Lösung — in der Kälte keine Reaction, in der Wärme Chinongeruch,

Natriumhypochlorit und salzsaure Lösung — weisse Trübung,

Chloranil und alkoholische Lösung der Base — blau beim Erwärmen.

Die mit Bleisuperoxyd und Essigsäure erzeugte blauviolette Färbung fixirt sich auf der Seidenfaser, obwohl nicht intensiv.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylamidophenyläthan.

Es wurden 10 g (1 Mol.) der reinen Base in einer Mischung von 26 g reiner Salzsäure von 22° B. und 25 g Wasser aufgelöst und unter guter Kühlung mit 6 g (1 Mol.) Natriumnitrit, gelöst in möglichst wenig Wasser, sehr langsam unter Umschütteln und Zusatz von Eisstücken versetzt. Nachdem das Schäumen aufhörte, liess sich die Ausscheidung eines grüngelben krystallinischen Niederschlages wahrnehmen. Derselbe vermehrte sich beträchtlich bei halbstündigem Stehen und nach dem Verdünnen mit Wasser. Er wurde abfiltrirt und auf Thonplatten getrocknet. Eine Prüfung ergab, dass das erhaltene Product kein salzsaures Salz, sondern eine freie Nitrosobase war. Schwache Base; krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 162°. Ist unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol, löslich in heissem Alkohol und Benzol, auch in concentrirten Säuren, — wird aber beim Verdünnen mit Wasser ausgefällt.

Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben Folgendes:

1°. 0.09577 g Substanz gaben 15.3 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 717 mm.

2°. 0.10255 g Substanz gaben 16 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 715.5 ccm.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_2H_5 . C_6H_4N<^{NO}_{CH_3}$
N	17.28	16.93	17.07 pCt.

Das Einwirkungsproduct von salpetriger Säure auf Dimethylamidophenyläthan ist demnach ein Nitrosamin. Das Nitrosomethylamidophenyläthan wird durch kochende Natronlauge nicht angegriffen und liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure eine Base, welche Fehling'sche Lösung in der Wärme reducirt.

Reduction des Nitrosamins.

10 g wurden in einem Gemisch von 150 ccm 66procentiger Essigsäure und 50 ccm 96procentigen Weingeistes aufgelöst und die lauwarme dunkelgrüne Lösung langsam unter Umschütteln so lange mit Zinkstaub versetzt, bis sie hellroth geworden ist. Beim Verdünnen einer Probe mit Wasser konnte keine gelbe Trübung, die von unverändertem Nitrosamin herrühren würde, wahrgenommen werden. Die Reduction war also zu Ende. Die Lösung wurde noch auf dem Wasserbade ein wenig erwärmt und darauf filtrirt. Das rubinrothe Filtrat machte man mit Natronlauge alkalisch und schüttelte es mit Aether aus. Der Aether nahm ein braunes Oel auf, welches sich sobald an der Luft dunkler färbte. Wegen Mangel an Material konnte nur eine kleine Probe destillirt werden. Es ging gegen 260° ein gelbliches Oel von stark basischem Geruch über, welches selbst in Kältemischung nicht erstarren wollte und sich bald röthlich, dann dunkelbraun gefärbt hat. Der anhaftende Ammoniakgeruch wies auf eine theilweise Zersetzung hin. Das erhaltene Product reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme; demnach wäre es eine Hydrazinbase von der Formel $^{C_2H_5 . C_6H_4}_{CH_3}>N . NH_2$.

Eine Acetylverbindung dieser Base erhielt man durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser und Ausschütteln mit Benzol. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 68° und löst sich in Aether, Benzol und Alkohol.

Einwirkung von Monochloräthylenchlorid $C_2H_3Cl_3$ auf Dimethylanilin.

80 g (1 Mol.) Monochloräthylenchlorid wurden mit 220 g (3 Mol.) Dimethylanilin und 100 g Chlorzink längere Zeit auf dem Sandbade mit Rückfluss bei 110—120° erhitzt. Nach einigen Stunden färbte sich das Gemisch dunkelbraun. Nach zwei Tagen wurde das Erhitzen unterbrochen, die Reactionsmasse mit Natronlauge alkalisch gemacht und das unveränderte Dimethylanilin mit Dampf abgetrieben. Zu Anfang der Destillation ging eine farblose Flüssigkeit von eigenthüm-

lichem, chloroformähnlichem Geruch über, welche in Wasser untersank und sich als ein Gemisch von wenig unverändertem Monochloräthylenchlorid und verhältnissmässig vielem Dichloräthylen vom Siedepunkt 37^0 erwiesen hat. Das Dichloräthylen, welches als Zersetzungsproduct des Monochloräthylenchlorids durch alkoholisches Kali bekannt ist, scheint hier durch die Wirkung des Chlorzinks enstanden zu sein, denn beim Erhitzen des Monochloräthylenchlorids mit Dimethylanilin allein konnten gar keine Spuren desselben nachgewiesen werden.

Nach dem Abtreiben dės unveränderten Dimethylanilins und Ausschütteln des Rückstandes mit Aether gewann man ein braunes Oel, welches erst nach mehreren Tagen fest wurde. Dem Krystallbrei haftete ziemlich viel Schmiere an. Aus heissem Alkohol krystallisirten zuerst braune büschelförmig gruppirte Nädelchen aus, welche nach dem Waschen mit lauwarmem Alkohol und Umkrystallisiren weiss wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 125^0. Aus der Mutterlauge schieden sich rothbraune kurze Prismen aus, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren ihre Farbe bewahrten; sie schmelzen bei 84^0 und verwittern schnell. Die weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 125^0 haben sich als Hexamethyltriamidotriphenyläthan erwiesen.

Analyse:

0.10765 g Substanz gaben 10.7 ccm feuchten Stickstoff bei 12^0 und 715 mm.

$$CH_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$$
$$\vert$$

	Gefunden	Ber. für $CH{<}^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}$
N	11.08	10.85 pCt.

Die Constitution des zweiten Productes konnte bis jetzt noch nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden. Es scheint das Einwirkungsproduct von Dichloräthylen auf Dimethylanilin zu sein.

Das Hexamethyltriamidotriphenyläthan krystallisirt in mattweissen, büschelförmig gruppirten Nadeln. Ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform, Aceton und Säuren. Gegen Oxydationsmittel verhält es sich folgendermaassen:

Bleisuperoxyd und Essigsäure — grünstichig blau, dann röthlich und grün,

Bleisuperoxyd und verdünnte Salzsäure — grünlich gelb,

Mangansuperoxyd und Essigsäure — grünstichig blau, bald grün und grünlich gelb,

Eisenchlorid und Salzsäure — keine Reaction,

Kaliumbichromat und Schwefelsäure — in der Kälte keine Reaction, in der Wärme schwacher Chinongeruch,

Natriumhypochlorit und salzsaure Lösung der Base — weisser Niederschlag,

Chloranil und alkoholische Lösung der Base — schwach hellgrün.

Die durch Bleisuperoxyd und Essigsäure hervorgebrachte Färbung fixirt sich auf der Seidenfaser, wenn auch schwach und es ist dies besonders bemerkenswerth, weil die analoge Methanverbindung, das Hexamethyltriamidotriphenylmethan (Hexamethylparaleukanilin) bei der Oxydation das intensiv färbende Methylviolett liefert.

Einwirkung von Hexachlorkohlenstoff auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink.

80 g (1 Mol.) Hexachlorkohlenstoff wurden mit 250 g (6 Mol.) Dimethylanilin und 240 g Chlorzink auf dem Sandbade mit Rückfluss so lange beim Siedepunkt des Dimethylanilins erhalten, bis das Gemenge nicht mehr merklich nach Campher roch. Es war dies der Fall nach etwa 20 Stunden. Da nach einer Angabe von Bourgoin[1]) beim Erhitzen von Hexachlorkohlenstoff mit Anilin Perchloräthylen entstehen soll, war es wünschenswerth zu constatiren, ob auch das Dimethylanilin das Perchloräthan in demselben Sinne spaltet. In Folge dessen wurde die Reactionsmasse noch vor dem Behandeln mit Natronlauge auf dem Luftbade erhitzt, um das etwa gebildete Perchloräthylen abzudestilliren. Es ging in der That bei einer Temperatur vor dem Siedepunkte des Dimethylanilins eine klare, farblose Flüssigkeit über, deren grösster Theil bei 119—121^0 siedete, und welche den charakteristischen Chlorkohlenstoffgeruch besass. Dem Siedepunkte nach wäre diese Flüssigkeit Perchloräthylen.

Darauf wurde der Rückstand mit Natronlauge alkalisch gemacht und das unveränderte Dimethylanilin mit Dampf abgetrieben. Den Rückstand schüttelte man mit Aether aus. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb ein braunes Oel, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Aus der eingeengten alkoholischen Lösung schieden sich grosse braune Blätter aus; nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurden sie farblos. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 90^0.

Der Schmelzpunkt und die Bildung von Perchloräthylen bei der Reaction machten es wahrscheinlich, dass der erhaltene Körper das Einwirkungsproduct von Chlor (entstanden durch die Zersetzung von C_2Cl_6 zu C_2Cl_4 und Cl_2) auf Dimethylanilin ist, also das zuerst von Hanniman auf analogem Wege durch Erhitzen von Dimethylanilin mit CCl_4 oder Chloroform[2]) erhaltene Tetramethyldiamidodiphenylmethan $CH_2<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$.

[1]) Diese Berichte VIII, 548a.

[2]) Diese Berichte X, 1235.

Platinbestimmung:

0.0605 g des Platindoppelsalzes gaben 0.01791 g Pt.

	Gefunden	Ber. für $\left[CH_2<\begin{smallmatrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{smallmatrix}, 2HCl\right]PtCl_4$
Pt	29.60	29.63 pCt.

Auch die Eigenschaften unseres Productes stimmen mit denen des Tetramethyldiamidodiphenylmethans überein[1]). Die Base ist unlöslich in kaltem und in heissem Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, auch leicht in Aether und Benzol. Durch Erwärmen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert sie Chinon und wird durch Spuren von Jod (wenn man ein mit Jod bestreutes Filtrirpapier mit der alkoholischen Lösung befeuchtet und trocknet) smaragdgrün gefärbt. Charakteristisch ist die blaue Färbung, welche entsteht beim Behandeln der Base mit Bleisuperoxyd und Essigsäure. Die Färbung ist ziemlich stabil und fixirt sich auf der Seidenfaser.

Es entsteht also bei der Behandlung von Dimethylanilin mit Hexachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Chlorzink Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

Einwirkung von Perchloräthylen auf Dimethylanilin.

Das vorhin abdestillirte Perchloräthylen wurde genau fractionirt (bei 120—121°) und mit Dimethylanilin und Chlorzink in ähnlicher Weise, wie der Hexachlorkohlenstoff behandelt. Das erhaltene Product ist seinem Schmelzpunkte, Aussehen und Eigenschaften nach als ebenfalls identisch mit dem Tetramethyldiamidodiphenylmethan zu betrachten. Ein Zersetzungsproduct des Perchloräthylens konnte nicht nachgewiesen werden.

Zürich, Technisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

[1]) Döbner, diese Berichte XII, 812.

509. C. Liebermann und M. Römer: Ueber Alkannin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. August.)

Der Farbstoff der Alkannawurzel, welche früher mehr als heute auch in der Färberei Verwendung fand, ist zwar vor fast 70 Jahren von Pelletier beschrieben und dann noch mehrmals untersucht worden, trotzdem ist aber über ihn wenig Genaueres, namentlich auch nicht darüber, welcher der bekannten Farbstoffgruppen er zugehört, festgestellt worden. Carnelutti und Nasini[1]), welche ihn zuletzt untersuchten, stellten für ihn die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ auf, welche nach ihnen 2 durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffatome enthält.

Der Umstand, dass das Alkannin die Beizen mit lebhafteren Farbtönen anfärbt, die denen des von dem Einen von uns kürzlich beschriebenen Chinalizarins entfernt ähnlich sehen, sowie der fernere Umstand, dass die prachtvoll blaue alkalische Lösung des Alkannins ein Spectrum zeigt, welches bis auf eine kleine Verschiebung nach Roth hin dem Spectrum der alkalischen Alizarinlösung gleicht, liess uns eine genauere Kenntniss des Alkannins wünschenswerth erscheinen.

Wir bedienten uns für unsere Versuche eines Alkanninpräparates, welches von Trommsdorff's chemischer Fabrik in den Handel gebracht wird, und durch Extraction der Alkannawurzeln mit leichten Petroleumproducten und Abdestilliren des Petrols aus dem filtrirten Extract gewonnen wird. Dasselbe stellt eine salbenartige, tief rothbraune, etwas metallisch glänzende Masse von unangenehm süsslichem Geruch dar. Wie sich ergab, besteht dieselbe zwar zum grösseren Theil aus fett- und wachsartigen Substanzen, ist aber auch recht reich an Alkannin, und würde für Gewinnung des Letzteren ein ganz vorzügliches Ausgangsmaterial sein, wenn nicht die genannten Begleiter, indem sie sehr vielen Lösungsmitteln gegenüber sich dem Alkannin ganz ähnlich verhalten, der Trennung und Reindarstellung grofse Schwierigkeiten entgegenstellten.

Zuletzt erwies sich zur Gewinnung des Alkannins aus diesem Präparat folgender Weg am geeignetsten: Je etwa 200 g Alkanningerste wurden in einer tiefen Porzellanschale mit verdünnter Alkalilösung in der Kälte mit dem Pistell gut durchgeknetet, die blaue Lösung, ohne sie allzulange der Luft auszusetzen, durch einen Spitzbeutel von Kattun gegossen und nachdem sie hier fast klar durchgelaufen, nochmals durch ein Sternfilter filtrirt.

Die alkalischen Lösungen werden sogleich mittelst Essigsäure gefällt; um dem hierbei in rothbraunen Flocken ausgefällten Alkannin

[1]) Diese Berichte XIII, 1514.

den Aschengehalt besser zu entziehen, wird gleichzeitig etwas Salzsäure zugesetzt.

Mit Salzsäure allein lässt sich in diesem Stadium der Extraction die Fällung nicht vornehmen, weil man dabei nicht filtrirbare Flocken erhält.

Der bei dem ersten Auszug mit Alkali in der Reibschale gebliebene Rückstand wird mehrfach in derselben Weise mit kaltem Alkali ausgezogen und mit den alkalischen Lösungen wie oben verfahren. Ganz an Alkannin erschöpfen lässt sich der Rückstand nicht; man setzt das Ausziehen daher so lange fort als die Fällung mit Säure noch reichlich und nicht allzu feine Flocken des Farbstoffes abscheidet.

In der Reibschale bleibt zuletzt eine schwarze Masse, welche hauptsächlich aus Fetten und Wachsarten besteht.

Hierauf wird der Farbstoff noch mehrmals hinter einander in kaltem Alkali gelöst und mit Säure, wobei man jetzt zweckmässig Salzsäure benutzt, ausgefällt, dann auf Porzellan getrocknet, in wenig Benzol, in dem er schon in der Kälte sehr leicht löslich ist, gelöst, filtrirt und das Benzol verdunstet. In einzelnen Fällen wurde das Lösen in Benzol wiederholt und von Neuem in absolutem Aether gelöst und verdunstet. Der Farbstoff wird dabei stets in dunkelroth kantharidenglänzenden spröden Krusten, aber stets ohne Spur von Krystallisation erhalten. War das Auswaschen der letzten Fällung mit Salzsäure vollkommen, so ist der Farbstoff aschefrei, anderenfalls enthält er stets Asche.

Eine andere, aber umständlichere Methode zur Gewinnung des Farbstoffes beruht darauf, das käufliche Rohalkannin mit absol. Aether zu behandeln, wobei hauptsächlich der Farbstoff unter Zurücklassung der grössten Menge des Wachses in Lösung geht. Der nach Verjagung des Lösungsmittels aus der ätherischen Lösung erhaltene, noch harzige Farbstoff bildet jetzt ein wesentlich besseres Ausgangsmaterial zur Bearbeitung nach der erst angeführten Vorschrift.

Die Analysen des Farbstoffes liegen den von Carnelutti und Nasini erhaltenen ziemlich nahe und führen zur Formel $C_{15}H_{12}O_4$ oder $C_{15}H_{14}O_4$, welche letztere bereits Carnelutti und Nasini annehmen. Aus verschiedenen Darstellungen wurde, event. nach Abzug geringer Mengen Asche, erhalten:

	Gefunden				Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4$
C	70.43	69.36	70.00	70.30	70.31	69.76 pCt.
H	4.73	5.39	5.41	5.46	4.69	5.42 »

Für die Analyse geeignete Derivate des Alkannins liessen sich bisher nicht gewinnen. Dagegen gelangt man durch die Zinkstaubreaction zu einem theilweisen Einblick in die Verbindung.

Ueber glühenden Zinkstaub geleitet giebt das Alkannin Kohlenwasserstoffe, welche beim Erkalten grossentheils erstarren.

Die Ausbeute und das Erstarrungsvermögen der Kohlenwasserstoffe hängen übrigens sehr wesentlich von der Leitung des Processes ab; man muss das Zinkstaubrohr erst der ganzen Länge nach längere Zeit gelinde, dann von hinten nach vorn vorschreitend zum starken Glühen erhitzen. Der erstarrende Kohlenwasserstoff ist, wie unten gezeigt wird, Methylanthracen.

Dass letzteres bei der Reaction nicht allein für sich, sondern zugleich mit anderen Kohlenwasserstoffen auftritt, liegt nicht sowohl an der Uneinheitlichkeit des Alkannins, als vielmehr daran, dass letzteres eine verhältnissmässig sehr geringe Flüchtigkeit und Sublimationsfähigkeit besitzt, bei der Temperatur der Zinkstaubdestillation sich daher leicht vollständig zersetzt und Zerfallsproducte liefert.

Da die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ziemlich mangelhaft ist, so waren wir genöthigt, beträchtliche Mengen reinen Alkannins für den Versuch zu opfern. Auch darf hierbei eine Verbrennungsröhre mit nicht mehr als 1.5 g Alkannin beschickt werden.

Von den aufgefangenen Kohlenwasserstoffen ging bei ca. 280—290° ein wasserstoffreicherer Kohlenwasserstoff über, dann stieg das Thermometer schnell über die Thermometergrenze, während ein gelber anthracenähnlicher Kohlenwasserstoff destillirte, und in der Vorlage erstarrte.

Beim schliesslichen Ueberhitzen der Wandungen des Destillirkölbchens geht dann noch ein zähflüssiges, gelbes Oel über, das mit aufzufangen man sich wohl hüten muss, da schon kleine Mengen desselben den anthracenartigen Kohlenwasserstoff wieder lösen.

Der feste Kohlenwasserstoff gereinigt verhält sich wie Methylanthracen, dem etwas Anthracen beigemischt ist. Dementsprechend ergab er bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet f. $C_{15}H_{12}$	Berechnet f. $C_{14}H_{10}$
C	94.16	93.74	94.38 pCt.
H	6.16	6.26	5.62 »

Der Schmelzpunkt lag bei ca. 203°. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig ergab der Kohlenwasserstoff ein Gemisch von Anthrachinon, Methylanthrachinon und Anthrachinoncarbonsäure, welche zuerst gemeinsam aus dem Oxydationsgemisch durch Wasser gefällt werden. Die Anthrachinoncarbonsäure lässt sich dann von den beiden Chinonen durch Ausziehen mit verdünntem Ammoniak, die rückständigen Chinone durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol von einander trennen.

Das Methylanthrachinon zeigt den Schmelzpunkt 175—177°. Ein Theil der Chinone wurde durch Sulfurirung u. s. w. in Alizarin übergeführt.

Wenn auch der wenig glatte Verlauf der Zinkstaubreaction einige Vorsicht erheischt, so lässt sich hiernach doch das Alkannin wohl als ein Derivat des Methylanthracens betrachten und dürfte wohl als ein Dioxymethylanthrachinon oder als eine um 2 Wasserstoffatome reichere Verbindung anzusehen sein. Die Wiederaufnahme der Untersuchung nach den Ferien wird hoffentlich diese Frage entscheiden.

Sehr interessant wird es dann sein, zu erfahren, welcher Dioxyanthrachinonstellung diese Verbindung entspricht, die doch sowohl in ihren Löslichkeitsverhältnissen, wie namentlich in ihren Färbungen und Farbetönen sehr beträchtlich vom Alizarin abweicht.

Der Hauptbegleiter des Alkannins in unserem technischen Präparat erwies sich als ein schönes, farbloses Wachs, welches in reinem Zustande bei 76° schmilzt, sehr leicht in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig, in Aether fast unlöslich ist, und über 760° unverändert destillirt.

Bei der Analyse ergab dasselbe:

C	82.22	81.22	82.47 pCt.
H	13.31	13.53	13.62 »

Durch langandauerndes Kochen mit starkem alkoholischem Kali lässt es sich in eine Säure und einen indifferenten Körper spalten.

Org. Lab. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

---

510. W. Bowman: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cotarnin.

(Eingegangen am 1. August.)

Wenn man entwässertes Cotarnin mit dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrid ca. anderthalb Stunden am Rückflusskühler kocht, hierauf zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids die Mischung mit ihrem dreifachen Volumen Wasser versetzt und kurze Zeit aufkocht, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung ziemlich quantitativ eine Verbindung in kleinen, schwach gelblichen Nadeln aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure reinigen lassen. Die Verbindung verhält sich wie eine Säure, indem sie sich in Alkalien löst, und durch Säuren wieder ausfällt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{19}NO_6$
C	59.80	59.67	59.81 pCt.
H	6.12	6.03	5.92 »
N	4.50	4.21	4.36 »

und führt daher zu der Zusammensetzung $C_{16}H_{19}NO_6$. Demnach ist die Substanz aus Cotarnin und Essigsäureanhydrid durch Addition nach der Gleichung: $C_{12}H_{13}NO_3 + C_4H_6O_3 = C_{16}H_{19}NO_6$ entstanden. Aus später zu entwickelnden Gründen will ich die Substanz als Acetylhydrocotarninessigsäure bezeichnen.

Acetylhydrocotarninessigsäure ist unlöslich in kaltem Wasser und in Aether, schwer löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol und Benzol, sie schmilzt bei 201°. Die Lösung ihres Ammonsalzes fällt Silber- und Quecksilberlösung weiss, Kupferlösung blau; das Kalk- und Baryumsalz sind in Wasser leicht löslich.

Acetylhydrocotarninessigsaures Silber, $C_{16}H_{18}NO_6Ag$.

	Gefunden	Berechnet
Ag	24.93	25.16 pCt.

Acetylhydrocotarninessigsaures Calcium, $(C_{16}H_{18}NO_6)_2Ca$, durch Kochen der Säure mit Wasser und Marmorpulver erhalten, ist sehr leicht löslich und krystallisirt erst beim Verdunsten der stark eingedampften Lösung in kleinen, krümeligen Nädelchen, die mit Alkohol ausgewaschen werden. Bei 120° getrocknet ergab es:

	Gefunden	Berechnet
Ca	5.82	5.88 pCt.

Acetylhydrocotarninessigsäureäthyläther, $C_{16}H_{18}NO_6 . C_2H_5$, wird beim Einleiten von Salzsäuregas in die in absolutem Alkohol aufgeschlemmte Säure erhalten. Wasser fällt denselben nach 24 Stunden in weissen federartigen Nadeln, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 113°. Durch Alkalien lässt er sich zu der ursprünglichen Säure zurückverseifen.

	Gefunden	Berechnet
C	61.39	61.89 pCt.
H	6.70	6.59 »

Kocht man die Säure längere Zeit mit ganz verdünnter, etwa 3 procentiger Salzsäure am Rückflusskühler, so löst sie sich allmählich auf. Sobald Wasser keine Fällung mehr hervorbringt, dampft man auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum ein, wodurch eine Verbindung in weissen, krümeligen Krystallen auskrystallisirt, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Sie lässt sich dadurch

reinigen, dass man ihre alkoholische Lösung mit Aether fällt. Die neue Verbindung ist ein salzsaures Salz, welches die Zusammensetzung $C_{14}H_{17}NO_5 . HCl$ besitzt.

	Gefunden	Berechnet
C	53.15	53.26 pCt.
H	6.02	5.71 »
Cl	11.02	11.22 »

Die Verbindung entsteht demnach aus der vorigen durch Abspaltung von Essigsäure.

$$C_{16}H_{19}NO_6 + HCl + H_2O = C_2H_4O_2 + C_{16}H_{17}NO_5 . HCl .$$

Sie wird demnächst weiter untersucht werden.

Org. Labor. d. techn. Hochschule zu Berlin.

511. A. Gimbel: Derivate des Dianthryls.

(Eingegangen am 1. August.)

Von dem jetzt leicht zugänglichen Dianthryl[1]) habe ich folgende Derivate dargestellt:

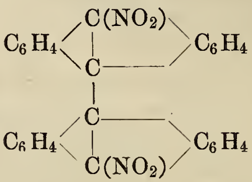
Dinitrodianthryl, $C_{28}H_{16}(NO_2)_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird fein gepulvertes Dianthryl (1 Th.) in Eisessig (5 Th.) suspendirt und allmählich 2 Theile einer Mischung von Salpetersäure (1.48 secp. Gew.) mit dem gleichen Volumen Eisessig vermischt hinzugegeben. Das Dianthryl färbt sich alsbald intensiv gelb; zur vollständigen Ueberführung in die Nitroverbindung wird die Mischung noch einige Minuten schwach erwärmt, darauf abgekühlt und filtrirt. Das mit wenig kaltem Eisessig ausgewaschene und getrocknete Product wird in heissem Benzol gelöst und durch Zusatz von Ligroïn wieder zur Ausscheidung gebracht. Man erhält es so in schönen schwefelgelben, morgensternartig vereinigten Nädelchen oder Säulchen, die bei 337° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{16}(NO_2)_2$
C	75.99	75.67 pCt.
H	4.02	3.60 »
N	5.95	6.30 »

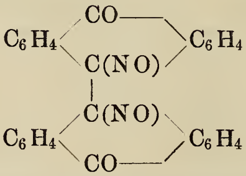
[1]) Diese Berichte XX, 1854.

Benzol und Chloroform lösen den Körper leicht, Alkohol und Eisessig nur wenig. Die Verbindung ist stark lichtempfindlich und bräunt sich leicht am Licht.

Die Oxydation des Dinitrodianthryls mit Chromsäure und Eisessig führte glatt zum Anthrachinon; hieraus geht hervor, dass die Nitrogruppen sich am Mittelkohlenstoff befinden; der Verbindung dürfte also folgende Constitution zukommen:



Die Verbindung liesse sich auch als ein Dinitrosodianthron:



auffassen, zumal sie auch äusserlich dem Nitrosoanthron ähnelt. Vorläufig liegt jedoch kein Grund vor, die erstere einfachere Formel zu verlassen.

Diamidodianthryl, $C_{28}H_{16}(NH_2)_2$. Die Reduction des Dinitrodianthryls vollzieht sich mit Zinn und Salzsäure allein ungemein schwierig, man erreicht dieselbe aber in folgender Weise: Fein zerriebenes Dinitrodianthryl wird in der funfzehnfachen Menge Eisessig zum Sieden erhitzt. Trägt man nun granulirtes Zinn ein, so geht die Reduction ohne weitere Wärmezufuhr von statten. Nach Beendigung der stürmischen Reaction erwärmt man noch bis alles Nitroproduct in Lösung gegangen ist und setzt zu der noch heissen dunkelgefärbten Flüssigkeit soviel rauchende Salzsäure, bis eine lebhafte Wasserstoffentwicklung auftritt, womit die Reaction beendet ist. Hierbei fällt ein hellgelber krystallinischer Niederschlag einer Zinndoppelverbindung aus, die man auf Porcellan absaugt. Beim Kochen mit Alkohol zerlegt sich die Zinndoppelverbindung, und die Amidoverbindung geht als solche mit schön orangegelber Farbe in Lösung, aus der sie durch Zusatz heissen Wassers in goldgelben glänzenden Blättchen gefällt wird. Diese werden nach dem Trocknen zur Reinigung in Benzol gelöst, und können daraus entweder durch Ligroïn gefällt oder beim Erkalten auskrystallisirt erhalten werden, wobei die Verbindung gelbe glänzende Blättchen bildet, die bei 307—309° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{28}H_{16}(NH_2)_2$
C	87.00	87.12	87.50 pCt.
H	5.36	5.61	5.21 »
N	6.73	7.13	7.29 »

Die Verbindungen des Dianthryls sind äusserst schwer verbrennlich, wodurch die Kohlenstoff- und Stickstoffzahlen oft etwas zu niedrig ausfallen.

Diamidodianthryl löst sich in Alkohol schwer, leichter in Benzol, Eisessig und Chloroform. Die verdünnte Lösung in Benzol zeigt eine ausgezeichnete gelbgrüne Fluorescenz.

Das Diamidodianthryl ist eine ungemein schwache Base. Mit concentrirter Salzsäure übergossen wird sie weiss, indem sich das salzsaure Salz bildet, welches mit Wasser sofort wieder in Säure und Base zerfällt. Mit Chromsäure und Eisessig kurze Zeit erhitzt, geht das Diamidodianthryl vollständig in Anthrachinon über.

Diacetyldiamidodianthryl, $C_{28}H_{16}(NH \cdot C_2H_3O)_2$. Die Acetylverbindung wird durch Erhitzen einer Mischung von Diamidodianthryl, entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten. Aus Eisessig krystallisirt dieselbe auf Zusatz von wenig Wasser in kleinen kanariengelben Blättchen, welche in Alkohol, Benzol und Chloroform nur wenig löslich sind.

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{16}(NH \cdot C_2H_3O)_2$
C	81.50	81.08 pCt.
H	5.55	5.41 »
N	5.93	6.31 »

Pikrinsaures Diamidodianthryl, $C_{28}H_{16}(NH_2)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, wird durch Mischen einer alkoholischen Pikrinsäurelösung mit einer Lösung von Diamidodianthryl in Benzol in bräunlichen glänzenden Blättchen erhalten. Dieser Körper ist wie alle Salze des Diamidodianthryls leicht unter Abscheidung von Diamidodianthryl zerlegbar; Erwärmen mit Benzol oder Eisessig genügt, ihn in seine Componenten zu spalten. Mit Ammoniak zerfällt die Verbindung in Pikrinsäure und Diamidodianthryl, wodurch sich leicht eine quantitative Analyse dieser Substanz bewerkstelligen lässt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{16}(NH_2)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$
Diamidodianthryl	62.15	62.74 pCt.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

512. Fr. Goldmann: Ueber die Einwirkung von Brom auf Anthranol.

[Eingegangen am 1. August.]

Löst man Anthranol in Schwefelkohlenstoff und fügt Brom hinzu, so entwickelt sich lebhaft Bromwasserstoff. Wendet man einen Ueberschuss von Brom, am besten etwas über zwei Moleküle an, filtrirt von geringen Mengen ungelöster Substanz ab, und lässt den Schwefelkohlenstoff langsam verdunsten, so krystallisirt eine stark bromhaltige Substanz in schönen, grossen, anscheinend rhombischen Krystallen aus.

Anthrachinonbromid, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CBr_2 \diagup \end{matrix} C_6H_4$.

Aus Schwefelkohlenstoff und aus Chloroform unter Zusatz von wenig Ligroïn lässt sich die Verbindung unverändert umkrystallisiren; im Uebrigen ist sie leicht unter Brom- resp. Bromwasserstoffabgabe zersetzlich. Der Schmelzpunkt, der für die aus Schwefelkohlenstoff oder aus Chloroform erhaltene Verbindung bei 157° liegt, verändert sich daher leicht beim Umkrystallisiren.

Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit wurde die Verbindung ohne weiteres Umkrystallisiren zur Analyse gebracht.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{14}H_8OBr_2$
C	47.84	—	47.79 pCt.
H	2.74	—	2.28 »
Br	—	44.72	45.39 »

Kochende wässrige Alkalien lösen die Substanz nicht, bewirken jedoch eine Abspaltung von Brom. Beim Kochen mit Eisessig geht die Verbindung glatt in Anthrachinon über. Die in der Substanz enthaltenen Bromatome müssen demnach an der Mittelkohlenstoffgruppe des Anthracens stehen. Hieraus folgt die oben angegebene Constitution der Verbindung, welche daher mit dem Anthrachinondichlorid $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CCl_2 \diagup \end{matrix} C_6H_4$ von Thörner und Zincke[1]) und dem Anthracentetrachlorid von Schwarzer[2]) analogen Bau und grosse Aehnlichkeit der Reactionen besitzt.

---

[1]) Diese Berichte X, 1480.

[2]) Diese Berichte X, 376.

Bromanthranol, $C_6H_4 \left\langle {C(OH) \atop CBr} \right\rangle C_6H_4$.

Setzt man zu der Lösung von Anthranol in Schwefelkohlenstoff nur ein Molekül Brom, so erhält man ein von dem vorbeschriebenen verschiedenes Product. Das Brom wird sofort unter Bromwasserstoffsäureentwickelung entfärbt, während die Lösung sich trübt und nach wenigen Minuten reichliche Mengen eines bromhaltigen, in feinen durchsichtigen Täfelchen krystallisirten, Körpers ausscheidet. Derselbe lässt sich aus Chloroform oder aus Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von etwas Ligroïn unverändert umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen schwach gelblich gefärbten Krystalle liegt zwischen 148 und 151°.

	Gefunden			Ber. für $C_{14}H_9OBr$
	I.	II.	III.	
C	61.24	61.42	—	61.59 pCt.
H	3.56	3.89	—	3.30 »
Br	—	—	28.68	29.24 »

I. Analyse des rohen Productes, II. und III. Analyse der aus Chloroform erhaltenen Krystalle.

Kochende wässrige Alkalien lösen die Verbindung nicht, was zunächst gegen die Auffassung als gebromtes Anthranol zu sprechen scheint.

Dagegen führt alkoholisches Kali bereits in der Kälte die Substanz in ein schön orangegelbes Salz über, welches zum Theil mit gelber Farbe in Lösung geht. Durch längeres Kochen mit Eisessig und Chromsäure wird auch diese Verbindung unter Bromentwicklung in Anthrachinon übergeführt. Hieraus, und da das Bromanthranol das Zwischenproduct zwischen Anthranol und Anthrachinonbromid bildet, rechtfertigt sich die angenommene Constitution.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

513. W. Birukoff: Ueber Erythrooxyanthrachinoncarbonsäure.

(Eingegangen am 1. August.)

Das von mir[1]) beschriebene Methylerythrooxyanthrachinon zeigt ein eigenthümliches Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure. Wird dasselbe mit der 2—3fachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 120° erhitzt, so wird die rothe Lösung unter Schwefligsäureentwickelung braun. Nach Beendigung der Reaction fällt man das Product durch Eingiessen in Wasser, filtrirt nach dem Abkühlen, und krystallisirt den Niederschlag mehrmals aus kochendem Wasser um. Man erhält dabei die Verbindung in schönen langen citronengelben Nadeln, welche unter Gasentwicklung bei 236—238° schmelzen. Die Substanz unterscheidet sich vom Methylerythrooxyanthrachinon dadurch, dass sie in kochendem Wasser leicht und in kaltem Ammoniak spielend löslich ist, während Methylerythrooxyanthrachinon sich in beiden Fällen nur in sehr geringer Menge löst. Mit Baryt- und Kalkwasser giebt sie schwer lösliche Salze. Zuerst glaubte ich eine Sulfosäure des Methylerythrooxyanthrachinons in Händen zu haben, der Körper erwies sich aber als schwefelfrei. Bei der Analyse ergab die Substanz folgende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{15}H_8O_5$
C	67.11	66.51	67.16 pCt.
H	—	3.21	2.95 »

Hiernach besitzt die neue Verbindung die Zusammensetzung $C_{15}H_8O_5$, welche einer Carbonsäure des Erythrooxyanthrachinons zukommt. Die Entstehung einer derartigen Verbindung aus Methylerythrooxyanthrachinon beim Erhitzen mit Schwefelsäure lässt sich so erklären, dass die letztere die Methylgruppe oxydirt, woraus sich auch die Schwefligsäureentwicklung bei der Darstellung der Substanz erklärt. Diese Constitution der neuen Substanz liess sich durch folgenden Versuch beweisen. Erhitzt man nämlich die Erythrooxyanthrachinoncarbonsäure im Paraffinbade, so beginnt gegen 270° die geschmolzene Substanz heftig Blasen zu werfen und Kohlensäuregas zu entwickeln, welches in vorgelegtem Barytwasser einen starken Niederschlag von Baryumcarbonat gab.

Die geschmolzene Masse war hierbei nur in geringem Maasse verkohlt; da sie noch viel von der angewandten Säure unzersetzt enthielt, so wurde sie noch der Sublimation unterworfen. Hierbei ergab

[1]) Diese Berichte XX, 2068.

sie schöne citrongelbe Nadeln, welche bei 193° schmolzen, und hiernach und nach ihrem Verhalten gegen Ammoniak, Barytwasser etc. Erythrooxyanthrachinon waren. Eine eingehendere Untersuchung gestattete das beschränkte Material nicht.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

514. P. Tust: Ueber Tetrachlorbenzoësäure und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 1. August.)

Der Besitz einer grösseren Menge Tetrachlorphtalsäure [1]) gab Anlass zu dem Versuch, von ihr aus zu einer Tetrachlorbenzoësäure von bekannter Stellung überzugehen. Der Versuch gelingt leicht in folgender Weise.

Durch Umkrystallisiren gereinigte [2]) Tetrachlorphtalsäure wird mit ihrem 2—3 fachen Gewicht Eisessig 3—4 Stunden im Rohr auf 300° erhitzt. Beim Oeffnen des erkalteten Rohres entweicht kräftig Kohlensäure. Der Rohrinhalt, welcher meist vollständig krystallinisch erstarrt ist, wird behufs Verjagung des Eisessigs auf dem Wasserbade erhitzt und das gelbliche Product durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Die Tetrachlorbenzoësäure krystallisirt dabei aus, während kleinere Mengen von Tetrachlorphtalsäure in Lösung bleiben.

Tetrachlorbenzoësäure, $C_6 \overset{2.3}{\underset{4.5}{Cl_4}} H . CO_2H$, ist in Wasser äusserst schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Aus diesen Lösungen, namentlich aus der wässrigen, krystallisirt sie in langen farblosen Nadeln aus. In Ligroïn ist die Tetrachlorbenzoësäure etwas schwerer löslich, die sich hierbei ausscheidenden Nadeln zeichnen sich jedoch durch hübschen seidenartigen Glanz aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 186° C. Bei der Analyse ergab sie:

	Gefunden	Ber. für $C_6Cl_4H . CO_2H$
C	32.43	32.30 pCt.
H	1.23	0.76 »
Cl	53.71	54.61 »

---

[1]) Für die freundliche Zuwendung derselben bin ich den Leitern der Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse zu bestem Dank verpflichtet. Liebermann.

[2]) Ann. d. Chemie, Bd. 238, S. 318.

Die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes der Tetrachlorbenzoësäure giebt mit Chlorcalcium-, Chlorbaryum-, Kupfervitriol- und Bleizuckerlösung Fällungen der entsprechenden Salze der Säure. Das Calcium- und das Baryumsalz sind in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Erkalten scheiden sich dieselben in langen farblosen Nadeln aus. Das Kupfer- und das Bleisalz sind in Wasser unlöslich.

Tetrachlorbenzoësaurer Kalk, $Ca(C_6HCl_4CO_2)_2 + 4aq$.

	Gefunden	Ber. für $Ca(C_6HCl_4CO_2)_2 + 4aq$
H_2O	12.13	12.50 pCt.,

in der entwässerten Substanz

Ca	7.02	7.16 »

Tetrachlorbenzoësaures Kupfer, $Cu(C_6HCl_4CO_2)_2 + 3^1/_2aq$. Das wasserhaltige Salz ist hellblau und wird beim Entwässern grün. Das Trocknen geschah bei 125° C.

	Gefunden	Ber. für $Cu(C_6HCl_4 . CO_2)_2 + 3^1/_2 aq$
H_2O	9.97	9.78 pCt.,

in der entwässerten Substanz

Cu	10.61	10.87 »

Tetrachlorbenzoësäure-Aethyläther, $C_6HCl_4.CO_2.C_2H_5$. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die concentrirte alkoholische Lösung und 24stündigem Stehen erhalten. Derselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich und wird am besten durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Der Aether krystallisirt in langen, sternförmig gruppirten farblosen Nadeln die bei 34.5° C. schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6HCl_4 . CO_2 . C_2H_5$
C	37.82	37.50 pCt.
H	2.05	2.08 »
Cl	49.32	49.30 »

Eine Tetrachlorbenzoësäure ist bereits von Beilstein und Kuhlberg[1]) aus Tetrachlorbenzotrichlorid dargestellt worden, welche die Stellung $CO_2H : Cl_4 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$ haben soll[2]). Hiernach wäre sie mit der vorstehenden isomer. Eine Entscheidung dieser Frage ist, da Beilstein und Kuhlberg ihre Säure nicht eingehender beschrieben haben, nicht möglich. Die Schmelzpunkte beider Verbindungen (Beilst. u. Kuhlb. 187° C.) stimmen fast überein. In neuester Zeit haben ferner Claus und Bücher[3]) eine Tetrachlorbenzoësäure dargestellt, indem sie (2 . 3)- und (3 . 4)- Dichlorbenzoësäure mit Braunstein und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzten. Der

---

1) Ann. d. Cemie, Bd. 152, S. 245.

2) Beilstein, Handb., I. Aufl., S. 1111.

3) Diese Berichte XX, 1621.

als noch nicht sicher angegebene Schmelzpunkt (165°) stimmt mit obiger Säure nicht überein.

Tetrachlor-*o*-nitrobenzoësäure, $C_6 \overset{2.3}{\underset{}{\overset{4.5}{Cl_4}}}(\overset{6}{NO_2})(\overset{1}{CO_2H})$. Behufs Nitrirung der Tetrachlorbenzoësäure wird diese mit abgeblasener Salpetersäure vom spec. Gew. 1.48 und concentrirter Schwefelsäure (die Säuren im Verhältniss 2 : 1) eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten. Die Umwandlung ist quantitativ. Beim Erkalten scheidet sich das Nitroproduct alsbald in kleinen, schwach gelb gefärbten Blättchen aus, vollständig aber erst nach Zusatz von Wasser. Die Tetrachlor-*o*-nitrobenzoësäure ist aus Alkohol und Aether sehr leicht krystallisirbar. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt die Säure zu Oeltropfen zusammen, welche anfangs unlöslich zu sein scheinen, bei weiterem energischen Kochen aber in Lösung gehen und sich aus dieser in silberglänzenden Blättchen wieder abscheiden.

Die Blättchen sind in Wasser verhältnissmässig leicht löslich; beim Trocknen und schon beim Liegen an der Luft verlieren sie ihren charakteristischen Atlasglanz. Die unter Wasser schmelzende Substanz (I.) und die Krystalle (II.) sind übrigens, wie die Analyse bestätigte, identisch und nur durch Wassergehalt unterschieden.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6Cl_4NO_2 . CO_2H$
Cl	46.43	46.46	46.55 pCt.
N	4.35	—	4.59 »

Die Salze der Tetrachlor-*o*-nitrobenzoësäure wurden analog den Salzen der Tetrachlorbenzoësäure aus dem Ammoniaksalz dargestellt.

Tetrachlor-*o*-nitrobenzoësaurer Baryt, $Ba(C_6Cl_4 . NO_2 . CO_2)_2 + 2\frac{1}{2}aq$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_6Cl_4 . NO_2 . CO_2)_2 + 2\frac{1}{2}aq$
H_2O	5.36	5.69 pCt.,

in der entwässerten Substanz

	Gefunden	Berechnet
Ba	18.32	18.37 »

Tetrachlor-*o*-nitrobenzoësaurer Kalk, $Ca(C_6Cl_4 . NO_2 . CO_2)_2$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in glänzenden Blättchen. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $Ca(C_6Cl_4 . NO_2 . CO_2)_2$
Ca	5.77	6.02	6.15 pCt.

Tetrachloranthranilsäure, $C_6 \overset{2.3}{\underset{}{\overset{4.5}{Cl_4}}}(\overset{6}{NH_2})(\overset{1}{CO_2H})$. Die Reduction der Tetrachlor-*o*-nitrobenzoësäure wird am besten in der Weise

bewerkstelligt, dass man das Nitroproduct in ein zum Sieden gebrachtes Gemisch von rauchender Salzsäure und der vierfachen Menge granulirten Zinns einträgt. Das Nitroproduct wird unter Aufschäumen sehr schnell reducirt und scheidet sich in weissgrauen Flocken aus, die nach kurzer Zeit abfiltrirt und auf Porcellan getrocknet werden. Die Tetrachloranthranilsäure ist in Wasser fast unlöslich, löst sich dagegen sehr leicht in gewöhnlichem Alkohol mit röthlicher Farbe. Durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen der Säure mit Wasser wird dieselbe fast farblos erhalten. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_4 . NH_2 . CO_2H$
Cl	51.72	51.63 pCt.
C	30.66	30.54 »
H	0.92	1.09 »

Von den Salzen der Tetrachloranthranilsäure fallen das Calcium-, Baryum- und Kupfersalz beim Versetzen einer wässrigen Lösung von tetrachloranthranilsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium, Chlorbaryum und Kupferacetatlösung, als in Wasser unlösliche Flocken aus.

Tetrachloranthranilsaurer Kalk, $Ca(C_6Cl_4NH_2 . CO_2)_2$, bei 125° getrocknet:

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_6Cl_4NH_2 . CO_2)_2$
Ca	6.50	6.80 pCt.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

515. C. Liebermann und Otto N. Witt: Ueber Azine des Chrysochinons.

(Eingegangen am 15. August.)

Bei der, wie es scheint, allgemeinen Anwendbarkeit der Azinreaction zur Bestimmung der Stellung von Diketonen und Diaminen lag es nahe, auch das Verhalten einiger höherer, meist zu den *o*-Diketonen gezählten Chinone (Chryso-, Pyren-, Pice-Chinon) vermittelst der genannten Reaction zu untersuchen.

Das Chrysochinon liefert mit grosser Leichtigkeit wohl charakterisirte Azine, wenn man es mit Orthodiaminen in essigsaurer oder, noch besser, in wässrig-alkoholischer Bisulfitlösung zusammenbringt. Das zu den Versuchen benutzte Chinon war durch wiederholte Kry-

stallisation aus Eisessig gereinigt und seine Reinheit durch die Analyse controllirt worden.

Chrysotoluazin.

Die Darstellung dieses Körpers gelang am besten bei Anwendung der nachfolgenden Versuchsbedingungen:

Je 2.5 g Chrysochinon (1 Mol.) wurden mit 10 ccm käuflicher Bisulfitlauge im Mörser verrieben, durch Zusatz von 50 ccm siedenden Wassers und 50 ccm Alkohol in Lösung gebracht und die Lösung filtrirt.

Andererseits wurden 2 g salzsauren Orthotoluylendiamins (1 Mol.) in 20 ccm Wasser gelöst und mit 2 g essigsauren Natrons und 5 ccm Eisessig versetzt.

Beide Lösungen wurden vermischt und auf dem Wasserbade langsam erwärmt. Die Flüssigkeit trübte sich alsbald und schied das neue Azin in reichlicher Menge aus. Dasselbe wurde abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und wiederholt aus Benzol umkrystallisirt, in welchem es in der Wärme leicht, in der Kälte nur sehr wenig löslich ist.

So wurde der Körper in kleinen goldgelben, schimmernden Nadeln erhalten, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwärzlich violetter Farbe lösen. Diese Lösung wird auf Wasserzusatz orange, mehr Wasser bewirkt eine weissliche Fällung von freiem Azin. Bei hoher Temperatur sublimirt das Azin unter theilweiser Verkohlung.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

	Ber. für $C_{25}H_{16}N_2$	Gefunden
C	87.21	87.23 pCt.
H	4.65	4.97 »
N	8.14	— »
	100.00.	

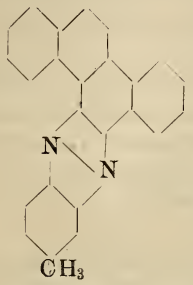
Chrysonaphtazin.

Dieser Körper wurde aus Chrysochinon und Orthonaphtylendiamin in genau derselben Weise wie der vorige dargestellt. Er bildet ein gelbes, mikrokrystallinisches, beim Reiben stark elektrisch werdendes Pulver. Seine Schwefelsäurereaction ist bläulicher als die des Toluolderivates. Seine Zusammensetzung wurde durch eine Stickstoffbestimmung controllirt.

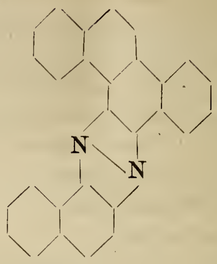
	Ber. für $C_{28}H_{16}N_2$	Gefunden
N	7.31	7.26 pCt.

Die Existenz und die Eigenschaften dieser Verbindungen bestätigen aufs Neue die vollkommene Analogie des Chrysochinons mit dem Phenanthrenchinon bezw. der diesen Chinonen zu Grunde liegenden

Kohlenwasserstoffe. Dementsprechend wäre das Chrysochinon als Naphtylenphenylendiketon aufzufassen und den soeben beschriebenen Azinen kämen die rationellen Formeln



und



zu, von denen sich namentlich die zweite durch die grosse Zahl der unter sich verketteten geschlossenen Ringe auszeichnet.

Im Anschluss an diese Versuche wurden auch Pyren- und Picechinon in gleicher Weise auf ihr Verhalten gegen Orthodiamine geprüft.

Das erstere lieferte keinerlei azinartige Verbindungen.

Das Picechinon war aus Braunkohlentheerpicen dargestellt und aus Eisessig umkrystallisirt worden. Bei der Analyse erwies es sich als ziemlich rein:

	Berechnet	Gefunden
C	85.71	85.14 pCt.
H	3.89	4.31 »

Da dieses Chinon mit Bisulfitlösung keine Doppelverbindung bildet, so wurden die auf Azinbildung abzielenden Versuche in essigsaurer Lösung vorgenommen. Dabei wurde das Chinon rasch und energisch von den Orthodiaminen angegriffen. Es gelang auch aus dem Reactionsproduct geringe Mengen von Körpern zu isoliren, welche ihren Eigenschaften nach zu den Azinen gehören. Die Hauptmenge der gebildeten Substanz aber bestand regelmässig aus theerigen Schmieren. Es war uns daher nicht möglich, aus den geringen Mengen des uns zu Gebote stehenden Chinons eine zur Reindarstellung und Analyse ausreichende Menge von Picetolu- oder Picenaphtazin darzustellen.

Es scheint somit das Picechinon zu denjenigen Chinonen zu gehören, welche, wie das β-Naphtochinon, zwar Azine liefern, dabei aber durch sehr schlechte Ausbeuten und starke Theerbildung sich von den normalen Orthodiketonen unterscheiden.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

516. Willgerodt: Zur Kenntniss einiger vom Acetonchloroform abstammender Säuren.

(Eingegangen am 5. August.)

1. Ueber die Acetonaloxyisobuttersäure.

Wie aus einer Veröffentlichung des Hrn. M. R. Engel[1]) zu ersehen ist, beschäftigt sich derselbe mit der von mir zuerst aufgefundenen Acetonaloxyisobuttersäure, sowie überhaupt mit denjenigen Säuren, die bei der Einwirkung von Aetzalkalien auf Aceton und Chloroform in Gegenwart von Alkohol entstehen. Da Hr. Engel auf einen an mich gerichteten Brief von mir erfahren hat, dass ich mich noch mit dem Acetonchloroform und seinen Derivaten beschäftige, und da ich denselben gebeten habe, mir die Bearbeitung dieses Feldes noch einige Zeit zu belassen, so kann ich die Veröffentlichung des Hrn. Engel nur in der Weise deuten, dass er die Acetonaloxyisobuttersäure für keinen Abkömmling des Acetonchloroforms hält. Dass dies indessen der Fall ist, habe ich im Verein mit dem Hrn. F. Dürr bewiesen: 1. Ein Gemisch von Acetonchloroform und Aceton liefert, mit gepulvertem Aetzkali in Berührung gebracht und schliesslich erwärmt, Kalium-acetonaloxyisobutyrat, aus dem die Säure mit ihren chrakteristischen Eigenschaften (Schmelzpunkt 195—200°) gewonnen wurde. 2. Aceton und Chloroform in einem solchen Verhältniss vereinigt, dass sich 3 Moleküle des ersteren mit 2 Molekülen des letzteren zu verbinden vermögen, liefern, wenn man nach und nach eine Gewichtsmenge von Kalihydratpulver hinzufügt, die einem Ueberschuss von 8 Molekülen der Base entspricht, und darauf eine längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, als Hauptproduct acetonaloxyisobuttersaures Kalium.

Dass die Bildung der Acetonaloxyisobuttersäure über das Acetonchloroform stattfindet, und dass man ihr Auftreten selbst bei einem bescheidenen Alkalizusatz nicht vermeiden kann, habe ich bei meinen Veröffentlichungen über diesen Gegenstand hinlänglich betont[2]).

Die Bedingungen, diese Säure als Hauptproduct zu erzeugen, waren damit selbstverständlich und von mir nicht nur erkannt, sondern auch praktisch verwerthet worden.

Dass nun Hr. Engel bei der Darstellung der Acetonaloxyisobuttersäure dadurch ein günstiges Resultat erhält, dass er das Reactionsgemisch mit der gehörigen Menge Alkali versieht und mit Aethylalkohol versetzt, kann nicht Wunder nehmen, denn bei dem richtigen Verhältniss der auf einander einwirkenden Körper wird die Reaction

[1]) Comptes rendus; Tome CIV, No. 10, 688 (mars 1887).

[2]) Diese Berichte XV, 2308—13.

immer in demselben Sinne verlaufen, so lange nicht Substanzen hinzugefügt werden, welche die Condensation verhindern. Der Alkohol fördert sicherlich die Salzbildung, vielleicht auch die Vereinigung der Moleküle. — Ob indessen ein solcher Alkoholzusatz in Bezug auf die Ausbeute der Säure dem von mir längst angewandten Aetherzusatz oder einem Ueberschuss von Aceton vorzuziehen ist, kann nur durch vergleichende Versuche festgestellt werden.

Erfreulich war es für mich, dass Hr. Engel meine Resultate durch analytische Daten bestätigt hat. Leider konnte ich ihm das Studium der in Betracht kommenden Säuren nicht allein überlassen, da ich Hrn. Dürr damit betraut hatte, der sich durch die Veröffentlichung des Hrn. Engel nicht veranlasst fühlte, von seinen bereits weit fortgeschrittenen Untersuchungen abzustehen.

Zur Kenntniss der Acetonaloxyisobuttersäure theilen wir nun mit, dass die reine, vollständig chlorfreie Säure gegen 197° (uncorr.) siedet und selbst bei längerem Stehen und Kühlen flüssig bleibt; sie hat einen charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch und liefert als freie Säure die folgenden analytischen Daten:

	Ber. für $C_{11}H_{20}O_6$	Gefunden
C	53.22	53.19 pCt.
H	8.06	8.55 »

Dampfdichte

124 . . . . . . 118.5 122.2.

Diese Dampfdichten wurden nach der V. Meyer'schen Luftverdrängungsmethode ausgeführt. Die Wärme des zur Vergasung der Säure angewandten Luftbades betrug 260°; eine Steigerung der Temperatur ist zu vermeiden, weil sie zur Dissociation der Säure führt.

Durch die vorstehenden Zahlen ist die empirische Formel der Verbindung vollständig festgestellt; ihre Constitutionsformel ergiebt sich aus ihrer Zersetzung durch Wasser in der Hitze [1]). Da sie dabei die tertiäre Oxyisobuttersäure liefert, so muss die Condensation an den mittleren Kohlenstoffatomen der Acetonmoleküle von Statten gegangen sein und es kann somit nicht zweifelhaft sein, dass die schon früher von mir gegebene Strukturformel der Acetonaloxyisobuttersäure:

$$\begin{array}{c} HO_2C\,.\,\underset{\displaystyle (CH_3)_2}{\ddot{C}}\,.\,O\,.\,\underset{\displaystyle (CH_3)_2}{\ddot{C}}\,.\,O\,.\,\underset{\displaystyle (CH_3)_2}{\ddot{C}}\,.\,CO_2H, \end{array}$$

die richtige ist.

Darstellung und Umsetzung der Säure führen weiter zu der Kenntniss, dass sie schliesslich aus Acetonchloroform und Aceton nach folgender Gleichung aufgebaut wird:

[1]) Diese Berichte XV, 2310.

$$Cl_3C . \underset{(CH_3)_2}{C} . OH + \underset{(CH_3)_2}{CO} + HO . \underset{(CH_3)_2}{C} . CCl_3 + 8 KOH$$

$$= KO_2C . \underset{(CH_3)_2}{C} . O . \underset{(CH_3)_2}{C} . O . \underset{(CH_3)_2}{C} . CO_2K + 6 KCl + 5 H_2O.$$

Ob sich die Acetonaloxyisobuttersäure durch Condensation von Aceton und Acetonsäure gewinnen lässt, ist nicht experimentell von uns nachgewiesen.

Alle dargestellten Salze der Acetonaloxyisobuttersäure, die analysirt wurden, sprechen dafür, dass sie eine zweibasische Säure ist.

1. Ueber das glasige Baryumsalz[1]) sei noch bemerkt, dass es in feinen Nädelchen zu krystallisiren vermag, wenn man seine verdünnte, wässerige Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure hinstellt. Der Wassergehalt des lufttrockenen Salzes (2.58 pCt.) deutet nur auf $^1/_2$ Molekül Wasser (ber. 2.3 pCt.). Das wasserfreie Salz lieferte 35.59 pCt. Baryum statt 35.6 pCt.

2. Das Bleisalz konnten wir nicht zur Krystallisation bringen; die wässerige Lösung dunstet oder dampft zunächst zu einer klebrigen Masse ein, die beim Erhitzen auf 150° fest und glasig wird. Zerreibt man dieses glasige Salz, so zieht es begierig Wasser an und verwandelt sich wiederum in eine klebrig feuchte Masse. Das trockene glasige Bleisalz entspricht der Formel $C_{11}H_{18}O_6Pb$:

	Gefunden	Berechnet
Pb	45.57	46.13 pCt.

3. Das Zinksalz, dargestellt aus der wässerigen Lösung der Säure mit Zinkcarbonat, krystallisirt aus wässeriger Lösung in kugeligen Aggregaten, die aus feinen glänzenden Schüppchen bestehen. Die zwischen Papier abgepressten Krystalle lieferten, auf 140° erhitzt, 6.68 pCt. Wasser; sie scheinen somit 1 Molekül Wasser zu enthalten, denn die Formel $C_{11}H_{18}O_6Zn + 1 H_2O$ verlangt 5.5 pCt. Wasser. Das wasserfreie Zinksalz lieferte 20.6 pCt. Zink statt 20.9 pCt. — Hieraus geht hervor, dass sich unsere Ergebnisse nicht ganz mit denen des Herrn Engel[2]) decken, und es will mir fast erscheinen, als ob ein und dasselbe Salz mit verschiedenem Wassergehalt krystallisiren kann.

4. Das Calciumsalz, mittelst Calciumcarbonat erhalten, krystallisirt, vorzüglich an der Oberfläche der wässerigen Lösung, in schönen kleinen Säulchen. Beim Trocknen bei 140° verliert es 8.5 pCt. Wasser; $C_{11}H_{18}O_6Ca + 1^1/_2 H_2O$ verlangt 8.6 pCt. Wasser. Das wasserfreie Salz lieferte 13.76 pCt. statt 13.99 pCt. Calcium.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2310 u. 11.

[2]) Compt. rend. 1887, 688.

2. Ueber die Acetonoxyisobuttersäure.

Die Acetonoxyisobuttersäure habe ich bis jetzt nur einmal als Nebenproduct bei der Darstellung des Acetonchloroforms erhalten[1]) und zwar zu einer Zeit, als ich das Reactionsgemisch mit Aether und Acetonüberschuss versetzt hatte. Diese Säure krystallisirte aus der Acetonaloxyisobuttersäure, wenn dieselbe auf Uhrgläser gegossen und eine längere Zeit stehengelassen wurde.

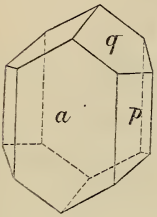
Die Verbrennung der festen Säure lieferte 47.06 pCt. Kohlenstoff und 8.6 pCt. Wasserstoff und deutet darauf hin, dass sie mit 1 Molekül Wasser krystallisirt, denn die Formel $C_7H_{14}O_4, H_2O$ verlangt 46.68 pCt. Kohlenstoff und 8.88 pCt. Wasserstoff. Die Analyse des Baryumsalzes wurde schon früher l. c. angeführt. — Die freie Säure, die zu der obigen Analyse verwendet wurde, war jahrelang in einem verkorkten Röhrchen aufbewahrt worden; aus diesem Grunde war eine geringe Verwitterung eingetreten, was durch die Zahlen der Verbrennung, sowie auch durch die krystallographischen Angaben, die ich der Güte des Hrn. Dr. Stuhlmann verdanke, constatirt wird. Hr. Stuhlmann theilt mir mit, dass die Acetonoxyisobuttersäure in bis 2 mm grossen, ringsum gut ausgebildeten Krystallen vorliege. Die Resultate der krystallinischen Untersuchung sind:

see errata p. 3024

Krystallsystem: monosymmetrisch.

a : b : c = 1.719 : 1 : 0.609.

$\beta = 109^0\ 20'$.



Beobachtete Formen:

$a = (100) \infty P \infty$.

$p = (110) \infty P$.

$q = (011) P \infty$.

	Gemessen	Berechnet
$a:q$ (100):(011)	*73° 19′	—
$a:p$ (100):(110)	*58° 21′	—
$q:q$ (011):(0$\bar{1}$1)	*59° 46′	—
$q:p$ (011):(110)	54° 10′	54° 57′
$q:p$ (011):(1$\bar{1}$0)	72° 55′	74° 8′

Eine eingehendere optische Untersuchung war wegen der rauhen Oberfläche der Krystalle nicht möglich. Die beobachtete Auslöschungsrichtung stimmte mit der geometrischen Symmetrie überein. (St.)

[1]) Diese Berichte XV, 2312.

Schliesslich sei von mir nochmals betont und darauf hingewiesen, dass sich bei der Darstellung von Acetonchloroform mindestens drei auf diesen Körper zurückführbare organische Säuren bilden, die mit Sicherheit erkannt worden sind: Acetonsäure, Acetonaloxyisobuttersäure, Acetonoxybuttersäure, und dass sich die Wege zu ihrer directen Darstellung nach dieser Kenntniss von selbst ergeben:

1. Zur Gewinnung der Oxyisobuttersäure behandelt man das feste[1]) Acetonchloroform ohne Acetonzusatz mit Wasser oder wässerigen Lösungen der Alkalihydrate.

2. Zur Darstellung der Acetonaloxyisobuttersäure condensirt man 2 Moleküle Acetonchloroform mit 1 Molekül Aceton oder, was bequemer ist, 2 Moleküle Chloroform und 3 Molekülen Aceton mit Hülfe von 8 Molekülen Kaliumhydroxyd, sodass man sofort zu dem Salze der Säure gelangt.

3. Die Acetonoxyisobuttersäure, deren Formel mit Hülfe von 2 Molekülen Aceton und 1 Molekül Chloroform oder aus 1 Molekül Acetonchloroform und 1 Molekül Aceton aufgebaut ist, wird nur erzeugt werden können, wenn man die Condensation in Gegenwart eines gehörigen Acetonüberschusses ausführt. Meine Versuche über diesen Gegenstand sind noch nicht vollendet; ich werde darauf zurückkommen, sobald ich über die Resultate berichte, die ich über die Condensationsversuche des Acetonchloroforms mit andern Ketonen erhalten habe.

Freiburg i. B., den 3. August 1887.

---

517. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die Einwirkung des Acetons auf das Pyrrol.

Zweite Mittheilung.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. August.)

In unserer ersten Mittheilung[2]) über obigen Gegenstand haben wir die Einwirkung des Acetons auf das Pyrrol bei Gegenwart von Chlorzink beschrieben; gleichzeitig erwähnten wir, dass Hr. Professor v. Baeyer uns mit grosser Bereitwilligkeit das weitere Studium des schön krystallisirenden Körpers, den er durch Condensation von

---

[1]) Nach Untersuchungen, die ich mit Hrn. Genieser ausgeführt habe, hat sich ergeben, dass das flüssige und feste Acetonchloroform nicht identisch sind und dass nur die feste Verbindung der bislang gegebenen Formel $HO . C(CH_3)_2(CCl_3)$ entspricht, dass aber dem flüssigen Körper die Formel $ClO . C(CH_3)_2(CHCl_2)$ zukommt.

[2]) Diese Berichte XX, 850.

Pyrrol und Aceton mit Hülfe von Salzsäure erhielt, freundlichst überlassen hat[1]). In Folgendem sollen die Resultate, die wir hierbei gewonnen haben, zusammengestellt werden.

Nach der Vorschrift von Baeyer wird, um den krystallisirenden Körper zu erhalten, »ein Theil Pyrrol in zehn Theilen reinem, aus »der Bisulfitverbindung dargestellten Aceton gelöst und ein Tropfen »Salzsäure hinzugefügt, die Flüssigkeit färbt sich roth, erwärmt sich »und kommt nach einigen Minuten zum Sieden. In diesem Augenblicke »kühlt man rasch ab und lässt unter Luftabschluss einige Zeit stehen, »wobei sich eine reichliche Menge sehr gut ausgebildeter farbloser »Krystalle ausscheidet«. Obwohl die Ausbeute an dem neuen Körper nach diesem Verfahren eine ganz befriedigende ist, haben wir uns doch bemüht, dasselbe wegen des hohen Preises des aus der Bisulfitverbindung dargestellten Acetons so abzuändern, dass auch das rohe oder wenigstens das von Kahlbaum zu beziehende reinere Aceton vom Siedepunkt 56—58° Verwendung finden kann. Die Verunreinigungen, die in den letzteren beiden noch enthalten sind, geben nämlich zu der Bildung so grosser Mengen harziger Substanzen Veranlassung, dass der krystallisirte Körper sich nicht mehr abzuscheiden vermag. Offenbar dient bei der Baeyer'schen Darstellung der grosse Ueberschuss des Acetons als Verdünnungsmittel und der Gedanke lag daher nahe, als solches irgend eine andere indifferente Flüssigkeit anzuwenden. 96 pCt. Alkohol hat sich hierzu gut bewährt und nach dem folgenden Verfahren gewinnt man auch bei Anwendung des rohen, besser aber des reineren bei 56—58° siedenden Acetons den krystallisirten Körper in guter Ausbeute: 50 g Aceton werden mit 300 g 96 pCt. Alkohol gemischt und 3—4 ccm concentrirte Salzsäure hinzugegeben. Man fügt zu der Mischung 50 g Pyrrol und erwärmt auf dem Wasserbade bis zu eben beginnendem Sieden. Es tritt nunmehr unter starker Rothfärbung heftige Reaction ein, die Flüssigkeit geräth in starkes Kochen, während sich das Condensationsproduct in Form schöner, etwas röthlich gefärbter Krystalle in beträchtlicher Menge abscheidet. Sobald eine Vermehrung der Krystalle nicht mehr beobachtet wird, kühlt man ab und filtrirt. Durch mehrmaliges Auswaschen mit kaltem Alkohol werden die harzigen Nebenproducte entfernt und die Krystalle durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Aus 50 g Pyrrol gewinnt man so circa 60 g des krystallisirten Körpers. Obwohl die Eigenschaften desselben genau mit den von Baeyer für sein Product angegebenen übereinstimmten, hielten wir es für nöthig, die Identität beider durch die Elementaranalyse zu bestätigen. Baeyer fasst die Bildung des Körpers in folgende Gleichung:

$$2\,C_3H_6O + 2\,C_4H_5N = C_{14}H_{16}N_2 + 2\,H_2O + 2\,H.$$

[1]) Diese Berichte XIX, 2184.

Der Formel $C_{14}H_{16}N_2$ entspricht folgende procentige Zusammensetzung:

$$C = 79.2, \quad H = 7.5, \quad N = 13.2.$$

Wir erhielten bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen:

I. 0.2384 g Substanz gaben 0.1850 g Wasser und 0.6834 g Kohlen säure, entsprechend 8.62 pCt. Wasserstoff und 78.13 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.1772 g gaben 0.1354 g Wasser und 0.5110 g Kohlensäure, entsprechend 8.48 pCt. Wasserstoff und 78.65 pCt. Kohlenstoff.

III. 0.2664 g gaben 0.2030 g Wasser und 0.7680 g Kohlensäure, ent sprechend 8.46 pCt. Wasserstoff und 78.62 pCt. Kohlenstoff.

IV. 0.1856 g gaben 0.1457 g Wasser und 0.5316 g Kohlensäure, entsprechend 8.72 pCt. Wasserstoff und 78.11 pCt. Kohlenstoff.

V. 0.1986 g gaben 0.1545 g Wasser und 0.5683 g Kohlensäure, entsprechend 8.64 pCt. Wasserstoff und 78.04 pCt. Kohlenstoff.

VI. 0.2088 g gaben 0.1630 g Wasser und 0.5988 g Kohlensäure, entsprechend 8.67 pCt. Wasserstoff und 78.22 pCt. Kohlenstoff.

VII. 0.1900 g gaben 21.6 ccm Stickstoff bei 761 mm und 21° entsprechend 13.02 pCt. Stickstoff.

VIII. 0.2005 g gaben 22.6 ccm Stickstoff bei 755.9 mm und 15° entsprechend 13.34 pCt. Stickstoff.

Diese Analysen führen nun nicht zur Formel $C_{14}H_{16}N_2$, sondern $C_{14}H_{18}N_2$, so dass einfache Condensation unter Austritt von Wasser eingetreten wäre nach folgender Gleichung:

$$2\,C_3H_6O + 2\,C_4H_5N = C_{14}H_{18}N_2 + 2\,H_2O$$

wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich wird:

	Berechnet		Gefunden								
	für $C_{14}H_{16}N_2$	für $C_{14}H_{18}N_2$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
C	79.2	78.54	78.13	78.65	78.62	78.11	78.04	78.22	—	—	pCt.
H	7.5	8.41	8.62	8.48	8.46	8.72	8.64	8.69	—	—	»
N	13.2	13.08	—	—	—	—	—	—	13.03	13.12	»

Wir haben uns überzeugt, dass die Bildung des Condensationsproductes ohne Gasentwicklung stattfindet, dass also bei der Reaction freier Wasserstoff nicht auftritt; ebensowenig ist es uns gelungen in dem Reactionsproduct die Gegenwart eines reducirten Körpers sei es des Acetons oder des Pyrrols aufzufinden. Es lag noch die Möglichkeit vor, dass die auf verschiedenem Wege hergestellten Verbindungen trotz ihren sonstigen übereinstimmenden Eigenschaften nicht identisch sind, aber die Analyse des nach der Methode von Baeyer hergestellten Körpers gab uns die nämlichen Resultate wie oben.

0.2528 g gaben 0.2010 g Wasser und 0.7279 g Kohlensäure, entsprechend 8.83 pCt, Wasserstoff und 78,53 pCt. Kohlenstoff.

Die volle Identität der beiden Verbindungen wurde endlich durch die krystallographische Untersuchung, die Hr. Dr. Fock mit dankenswerther Bereitwilligkeit übernahm, erwiesen. Da der Körper selbst in siedendem Alkohol nur sehr schwer löslich ist, haben wir uns, um messbare Krystalle zu erhalten, eine gesättigte Lösung in einem Gemisch von gleichen Theilen reinen Acetons und Alkohol hergestellt und dieselbe langsam verdunsten lassen, schon nach kurzer Zeit scheiden sich zwar kleine aber immerhin messbare Krystalle ab. Es verdient erwähnt zu werden, dass sowohl diese Lösung, als auch diejenige des Körpers in reinem Alkohol bei längerem Stehen an der Luft eine gelbe bis braune Färbung annimmt.

Hr. Dr. Fock theilt uns über seine Untersuchung das Folgende mit:

System: tetragonal.

$$a : c = 1 : 0.8343.$$

Beobachtete Formen: $m = \infty P\,(110)$, $p = P\,(111)$, $p' = 2P\,(221)$ und $p'' = 5P\,(551)$.

Es lagen zwei Präparate (I und II) zur Untersuchung vor. I bezeichnet das Product, welches bei Gegenwart, II dasjenige, welches bei Abwesenheit von Alkohol während des Condensationsprocesses erhalten worden ist.

I. bestand aus gelblich gefärbten kleinen Nadeln,

II. dagegen aus farblosen Krystallen, von höchstens 1 mm Durchmesser.

Beide Präparate erwiesen sich bei näherer Untersuchung als identisch. Dem äusseren Anschein nach gab sich freilich abgesehen von der Farbe ein Unterschied zu erkennen, indem an den Krystallen von I das Prisma vorherrschte, während es an dem Präparate II nur ganz untergeordnet oder gar nicht aufgefunden werden konnte. Die Krystalle von I zeigten somit mehr einen prismatischen Habitus, diejenigen von II stellten dagegen verzerrte Pyramiden dar. Der Unterschied erstreckte sich aber nur auf das Auftreten des Prismas, die angeführten Pyramidenformen wurden bei beiden Präparaten gleichmässig vorgefunden. Die primäre Pyramide (111) herrschte überall vor, während die übrigen nur unregelmässig und untergeordnet auftraten, so dass ihre Winkel nur annähernd bestimmt werden konnten. An der Identität der beiden Präparate ist somit nicht zu zweifeln. Die gemessenen Winkel stimmen bei beiden, soweit es eben die Unvollkommenheit des Materials zulässt, vollkommen überein und auch in optischer Hinsicht konnte kein verschiedenes Verhalten ausfindig gemacht werden.

	Beobachtet	Berechnet
c : p = 001 : 111 =	49° 43′	—
p : p = 111 : 1$\bar{1}$1 =	65° 30′	65° 18′
c : p′ = 001 : 221 =	66° 57′	67° 2′
c : p″ = 001 : 551 =	81° 30′	81° 58′

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Den Angaben von Baeyer über das Verhalten des Condensationsproductes gegen verschiedene Reagentien ist wenig hinzuzufügen, eben so leicht wie sich der Körper in grösserer Menge und in reinem Zustande gewinnen lässt, ebenso widerspenstig zeigt er sich gegen alle Reactionen, die sonst in der Pyrrolreihe mit Erfolg angewandt werden. Beim Kochen mit Salzsäure färbt er sich roth, beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° tritt Verharzung ein; Bildung von Pyridinbasen wird in beiden Fällen nicht beobachtet. Mit gleich ungünstigem Erfolge wurde er mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht und im geschlossenen Rohr erhitzt. Wird er in fein gepulvertem Zustande in überschüssiges Acetylchlorid eingetragen, so löst er sich unter Rothfärbung in demselben auf. Giesst man das Reactionsproduct auf Eis, so scheidet sich ein rother amorpher Farbstoff aus, der in Alkohol leicht löslich ist, etwas schwerer in heissem Wasser. Seide und Wolle wird von ihm schön orangeroth gefärbt. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether kann er gereinigt werden; der Analyse wurde er nicht unterworfen.

Dass die Imidgruppe des Pyrrols in dem Körper nicht unverändert vorhanden sei, war schon durch die Erfolglosigkeit, mit der die Einwirkung des Essigsäureanhydrids versucht war, angedeutet, diese Annahme findet ferner darin eine gewisse Bestätigung, dass am Stickstoff substiuirte Derivate des Pyrrols mit dem Aceton nicht in Reaction treten. Es muss aber auch hervorgehoben werden, dass bei den Homologen des Pyrrols und anderen am Kohlenstoff substituirten Abkömmlingen des Pyrrols unter ähnlichen Versuchsbedingungen, wie oben beschrieben, Condensation mit dem Aceton nicht beobachtet wurde. Endlich gelang es nicht, durch Einwirkung von metallischem Kalium eine Kaliumverbindung darzustellen. Dagegen erhält man leicht eine Silberverbindung des Körpers, wenn man seine Lösung in siedendem Alkohol mit einer heissen alkoholischen Silbernitratlösung versetzt. Es scheiden sich sofort feine weisse Krystallnadeln ab, die nach dem Erkalten abfiltrirt, mit viel heissem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Diese Silberverbindung entsteht aber nicht durch Substitution von Wasserstoff durch Silber, sondern nach der Analyse ist sie eine moleculare Vereinigung nach der Formel: $(C_{14}H_{18}N_2)_2 + AgNO_3$.

Analysen:

I. 0.1070 g hinterliessen beim Glühen 0.0195 g Silber, entsprechend 18.22 pCt.

II. 0.2706 g hinterliessen beim Glühen 0.0496 g Silber, entsprechend 18.33 pCt.

III. 0.2404 g gaben 0.1321 g Wasser und 0.4938 g Kohlensäure, entsprechend 6.11 pCt. Wasserstoff und 56.02 pCt. Kohlenstoff.

IV. 0.2161 g gaben 0.1219 g Wasser 0.4428 g Kohlensäure, entsprechend 6.27 pCt. Wasserstoff und 55.88 pCt. Kohlenstoff.

V. 0.2208 g gaben 21.06 ccm Stickstoff bei 767.7 mm und 15° entsprechend 11.59 pCt. Stickstoff.

Berechnet für $(C_{14}H_{18}N_2)_2 + AgNO_3$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	56.19	—	—	56.02	55.88	—	pCt.
H	6.02	—	—	6.11	6.27	—	»
N	11.71	—	—	—	—	11.59	»
Ag	18.06	18.22	18.33	—	—	—	»

In analoger Weise wie mit dem Aceton reagirt das Pyrrol mit anderen Ketonen der aliphatischen Reihe. Wir haben dasselbe mit dem Methyläthyl- und dem Diäthylketon condensirt.

Einwirkung des Methyläthylketons auf Pyrrol.

Die Condensation gelingt am Besten in methylalkoholischer Lösung. 5 g Methyläthylketon werden mit 50 g Methylalkohol gemischt, die Mischung mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und 5 g Pyrrol hinzugegeben. Man erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade zum Sieden, beim Erkalten scheiden sich derbe lange Krystallnadeln aus, die am Besten durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt werden. Die so gewonnenen glänzenden Krystalle enthalten Krystallwasser und schmelzen bei 80°. Schon bei längerem Liegen an der Luft werden sie blind, während der Schmelzpunkt fortwährend steigt. Die abfiltrirten gut zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle wurden bis zu constantem Gewicht im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, hierbei entwichen 9.98 pCt. Wasser. Der Schmelzpunkt der getrockneten Krystalle liegt bei 142°. Die letzteren wurden der Elementaranalyse unterworfen und die folgenden Zahlen gefunden:

I. 0.2052 g gaben 0.1723 g Wasser und 0.5800 g Kohlensäure, entsprechend 9.33 pCt. Wasserstoff und 77.09 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.2386 g gaben 0.2036 g Wasser und 0.6753 g Kohlensäure, entsprechend 9.48 pCt. Wasserstoff und 77.19 pCt. Kohlenstoff.

III. 0.2075 g gaben 0.1765 g Wasser und 0.5876 g Kohlensäure, entsprechend 9.40 pCt. Wasserstoff und 77.23 pCt. Kohlenstoff.

IV. 0.2458 g gaben 23.4 ccm Stickstoff bei 748.2 mm und 16°, entsprechend 10.92 pCt. Stickstoff.

Die Analysen machen für die krystallwasserhaltige Substanz die Zusammensetzung $(C_{16}H_{22}N_2)_3 + 5H_2O$ wahrscheinlich, von dem Krystallwasser entweichen über Schwefelsäure 4 Moleküle, entsprechend 9.92 pCt. Gefunden 9.98 pCt.

Berechnet für $(C_{16}H_{22}N_2)_3 + H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	77.42	77.09	77.19	77.23	— pCt.
H	9.14	9.33	9.48	9.40	— »
N	11.29	—	—	—	10.92 »

Das letzte Molekul[1]) Krystallwasser lässt sich durch Trocknen bei höherer Temperatur nicht austreiben, da die Substanz schon bei 100° sich unter Braunfärbung zu zersetzen beginnt.

Durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Silbernitratlösung erhält man ein in feinen Nadeln krystallisirendes Silbersalz der Zusammensetzung $(C_{16}H_{22}N_2)_2 + AgNO_3$.

Aus der Formel berechnet sich ein Silbergehalt von 16.51 pCt. Gefunden wurde 16.25 und 16.85 pCt.

Einwirkung des Diäthylketons auf Pyrrol.

Man kann die Condensation sowohl in äthyl- als auch in methylalkoholischer Lösung vornehmen, besser jedoch in letzterer, da das entstehende Product in Aethylalkohol ziemlich leicht löslich ist. Mit dem Aethylalkohol ist auch die Dunkelfärbung bedeutender.

Man erhitzt 5 g Diäthylketon, mit 50 g Methylalkohol verdünnt, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und 5 g Pyrrol einige Zeit zum Sieden. Nach dem Erkalten scheiden sich feine weisse Nadeln aus, während sich die Flüssigkeit dunkel färbt. Die Nadeln vermehren sich noch nach längerem Stehen, durch Waschen mit Methylalkohol werden sie vollständig weiss. Sie lassen sich gut aus heissem Methylalkohol umkrystallisiren und zeigen dann den Schmelzpunkt 208—210°; beim Schmelzen tritt Zersetzung ein. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, das aber beim Trocknen über Schwefelsäure im Exsiccator bis zu constantem Gewicht vollständig entweicht. Die Analysen wurden mit so getrockneter Substanz ausgeführt:

---

[1]) Es ist schwer einzusehen, worin die Schönheit des Wortes »Molekül« eigentlich besteht, so dass es aus deutschen Lehrbüchern und Abhandlungen nicht verschwinden kann. Leider hat sich die von Lothar Meyer vorgeschlagene deutsche Form »Molekel« nicht eingebürgert. Will man aber die einmal gang und gäbe Bezeichnung »Moleküle« für die Mehrzahl beibehalten, so sollte man auch die deutsch gebildete Einzahl »Molekul«, die überdem der Ableitung des Wortes entspricht, folgerichtiger Weise gebrauchen.

I. 0.2166 g gaben 0.1918 g Wasser und 0.6392 g Kohlensäure, entsprechend 9.84 pCt. Wasserstoff und 80.48 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.1820 g gaben 0.1592 g Wasser und 0.5353 g Kohlensäure, entsprechend 9.72 pCt. Wasserstoff und 80.21 pCt. Kohlenstoff.

Berechnet für $C_{18}H_{26}N_2$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	80.00	80.48	80.21 pCt.
H	9.63	9.84	9.72 »

Das in gleicher Weise wie oben beschrieben dargestellte, in feinen Nadeln krystallisirende Silbersalz hat die Zusammensetzung: $(C_{18}H_{26}N_2)_2 + AgNO_3$.

Berechnet		Gefunden
C	60.84	60.35 pCt.
H	7.32	7.56 »
Ag	15.21	15.27 »

Da die zahlreichen Versuche, die wir anstellten, um zu irgend welchen wohl definirten Abkömmlingen des Condensationsproductes zwischen Pyrrol und Aceton zu gelangen, die uns einen Rückschluss auf die Constitution dieses Körpers gestattet hätten, fehlschlugen, so haben wir denselben endlich einfach der Destillation unterworfen.

Wie schon Baeyer angiebt, schmilzt der Körper bei 291°, hierbei tritt bereits bedeutende Dunkelfärbung ein. Setzt man das Erhitzen fort, so geht zunächst ein helles Oel über, das sich aber mit dem Steigen der Temperatur immer dunkler färbt, zuletzt destillirt eine schwerflüssige schwarze Masse, während die Temperatur über 400° steigt; in der Retorte bleibt eine stark verkohlte harzige Masse zurück. Das übergegangene Oel wurde einer sorgfältigen Fractionirung unterworfen, wobei die Temperatur zuletzt immer über 300° stieg und starke Verharzung eintrat; aus 200 g des destillirten Körpers erhielten wir die folgenden Fractionen:

70 g	vom Siedepunkt	130—135° (Pyrrol)
25 g	» »	170—180°
15 g.	» »	200—220°
25 g	» »	260—290°

Die Hauptmenge der Zersetzungsproducte besteht also aus Pyrrol. Aus der Fraction 170—180° konnte mit Leichtigkeit ein constant bei 173—175° siedendes Oel der Zusammensetzung $C_7H_{11}N$ gewonnen werden, das sich vollkommen identisch erwies mit der von uns in der vorigen Mittheilung beschriebenen und als C-Isopropylpyrrol bezeichneten Verbindung.

Die Fraction 200—220° verschwindet nach häufigem Fractioniren vollständig, sie stellt sich als ein Gemisch des vorigen und des am höchsten siedenden Oeles heraus.

Die bei 260—290° siedende Fraction wurde nunmehr einer näheren Untersuchung unterworfen.

Nach häufigem Destilliren siedet die Hauptmenge bei 275—285°. Die Reinigung wird beschleunigt, wenn man das Oel im Wasserdampfstrom überdestillirt, wobei es allerdings nur sehr langsam übergeht. Seine Färbung bleibt stets ein dunkles Gelb, das an der Luft sehr schnell in braun übergeht, dabei wird das Oel immer zähflüssiger. Auch in reinem Zustande ist es nicht vollkommen unzersetzt flüchtig, stets bleiben bei der Destillation geringe Mengen harziger Substanz zurück, die sich aber mit dem Grade der Reinheit vermindern. Seinen Eigenschaften nach erweist es sich als höheres Pyrrol, es zeigt die Fichtenspahnreaction, giebt mit Quecksilberchlorid einen weisslich gelben Niederschlag und sein charakteristischer Geruch ist demjenigen dieser Verbindungen ähnlich. Metallisches Kalium löst sich beim Kochen unter Wasserstoffentwicklung in ihm auf, während sich eine glasartige braune Kaliumverbindung bildet, die durch Wasser wiederum zerlegt wird. Zur Reinigung des Oeles kann diese Reaction jedoch nicht verwandt werden, weil beim Kochen stets theilweise Verharzung eintritt. Das vielfach destillirte, dann mit Wasserdampf übergetriebene und nochmals fractionirte Oel vom Siedepunkt 275 bis 285° wurde der Analyse unterworfen und hierdurch die Formel $C_{10}H_{13}N$ festgestellt.

I. 0.2404 g gaben 0.1976 g Wasser und 0.7101 g Kohlensäure, entsprechend 9.13 pCt. Wasserstoff und 81.58 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.1560 g gaben 0.1298 g Wasser und 0.4683 g Kohlensäure, entsprechend 9.24 pCt. Wasserstoff und 81.87 pCt. Kohlenstoff.

III. 0.1902 g gaben 15.6 ccm Stickstoff bei 762.6 mm und 23°, entsprechend 9.33 pCt. Stickstoff.

IV. 0.2493 g gaben 20 ccm Stickstoff bei 757.4 mm und 21°, entsprechend 9.13 pCt. Stickstoff.

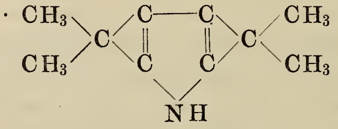
Ber. für $C_{10}H_{13}N$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	81.63	81.58	81.87	—	—	pCt.
H	8.84	9.13	9.24	—	—	»
N	9.52	—	—	9.33	9.13	»

Obwohl die Substanz nicht vollkommen unzersetzt flüchtig ist, glaubten wir doch die Moleculargrösse durch eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer in Schwefeldampf bestimmen zu können. Die gefundene Zahl weist in der That auf die einfache Formel $C_{10}H_{13}N$ hin.

0.1397 g geben 23.4 ccm bei 762.5 mm und 27°, entsprechend 5.24, berechnet 5.09.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das Oel, sei es durch Kochen am Rückflusskühler, sei es durch

Erhitzen im geschlossenen Rohr, konnte ein krystallisirbares Reactionsproduct (C-Acetylverbindung) nicht gefasst werden, dagegen konnten wir die Bildung einer N-Acetylverbindung mit voller Sicherheit constatiren. Dieselbe zeigt jedoch einen sehr hohen Siedepunkt, ist selbst frisch destillirt von dunkelbrauner Farbe und bildet sich überdem nur in sehr geringer Menge, so dass von einer Reindarstellung und Analyse abgesehen werden musste. Sie macht sich jedoch erkennbar durch ihren charakteristischen Geruch, der allen diesen Verbindungen eigenthümlich ist. Dieser Geruch verschwindet und macht demjenigen des ursprünglichen Oeles Platz, wenn man sie mit Kalilauge einige Zeit kocht, in der alkalischen Flüssigkeit ist dann die Gegenwart von Essigsäure nachweisbar. Dieses Verhalten macht uns für die Verbindung $C_{10}H_{13}N$ die folgende Constitutionsformel wahrscheinlich:



Es würde gewagt sein, wollte man aus den beschriebenen Zersetzungsproducten des krystallisirten Condensationsproductes zwischen dem Pyrrol und dem Aceton einen Rückschluss auf die Constitution dieses Körpers ziehen und das umsomehr, als vielleicht in den höher siedenden Antheilen noch wasserstoffärmere Verbindungen enthalten sind. Eins jedoch scheint uns mit Sicherheit daraus hervorzugehen, nämlich dass bei der Condensation eine grössere Anzahl von Aceton- und Pyrrolmolekülen zusammentritt. Es wird dies auch durch die Zusammensetzung der Silberdoppelverbindung und durch den Krystallwassergehalt der Condensationsproducte mit dem Methyläthyl- und dem Diäthylketon bestätigt.

Es erübrigt uns noch einige Worte über den Zusammenhang, der bei der Condensation von Aceton und Pyrrol mit Hülfe von Chlorzink und derjenigen mit Hülfe von Salzsäure besteht, hinzuzufügen.

Die Condensation verläuft in beiden Fällen in ganz der nämlichen Weise, nur haben wir bei unserer Art zu arbeiten, das gebildete Condensationsproduct, ohne es abzuscheiden, sofort der Destillation unterworfen. Kocht man Pyrrol mit überschüssigem reinem Aceton bei Gegenwart von Chlorzink, so scheidet sich beim Erkalten der krystallisirte Körper ebenfalls ab.

Es war daher anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Paraldehyd auf Pyrrol, wie wir sie in diesen Berichten XIX, S. 2189 beschrieben haben, den geschilderten Zersetzungsproducten ebenfalls die Bildung eines Condensationsproductes unter Austritt von Wasser voran-

gehen wird, nur dass sich dasselbe nicht auf so leichte Weise erhalten lässt, wie bei dem Aceton.

Durch eine briefliche Mittheilung sind wir von Hrn. Dr. Benno Homolka, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen wollen, darauf aufmerksam gemacht worden, dass man ein festes Condensationsproduct erhält, wenn man in wässeriger Lösung arbeitet. Kocht man gleiche Mengen Pyrrol und Paraldehyd mit einem grossen Ueberschuss von Wasser und wenig Salzsäure einige Zeit am Rückflusskühler, so scheidet sich eine graue amorphe Substanz ab. Da wir dieselbe nicht in den krystallisirten Zustand überführen konnten, haben wir von einer weiteren Untersuchung abgesehen, bei der Destillation spaltet sie sich jedoch in dieselben Zersetzungsproducte, wie wir sie an oben citirter Stelle beschrieben haben.

---

518. Eduard Koch: Zur Kenntniss des Verhaltens tertiärer Amine gegen salpetrige Säure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

(Eingegangen am 5. August.)

Vor einiger Zeit beschrieb Hr. O. Heidlberg[1]) eine Verbindung, welche von ihm als das Nitrosoderivat des *p*-Chlordimethylanilins bezeichnet und durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf *p*-Chlordimethylanilin erhalten wurde.

Da jedoch, soweit bis jetzt bekannt, bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf tertiäre Amine die Nitrosogruppe stets die *p*-Stellung einnimmt, so muss es auffallend erscheinen, dass in diesem Falle, bei besetzter *p*-Stellung die Einwirkung der salpetrigen Säure normal verlaufen soll; es wäre dieses nur unter Annahme einer Atomwanderung zu erklären. Ich habe deshalb den Versuch wiederholt und gefunden, dass die Reaction nicht in der oben angedeuteten Weise verläuft.

Versetzt man die saure gekühlte Lösung des *p*-Chlordimethylanilins mit der berechneten Menge Nitrit, so erhält man eine rothgelbe, trübe Flüssigkeit, welche mit Wasser verdünnt nach einigem Stehen eine reichliche Menge rother Krystalle absetzt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol resultirt der

[1]) Diese Berichte XX, 149.

von Heidlberg erwähnte, bei 56° schmelzende Körper. Derselbe giebt nicht die Liebermann'sche Reaction und liefert reducirt der Lauth'schen Probe unterworfen keinen Farbstoff. Die hier folgenden analytischen Resultate sprechen für das Vorhandensein einer Nitroverbindung.

0.2393 g lieferten 0.0994 g Wasser und 0.4175 g Kohlensäure.

0.2285 g lieferten 28.5 ccm Stickstoff bei 747 mm Druck und 18° C.

0.1462 g lieferten 0.1031 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6H_3 . Cl . NO_2 . N(CH_3)_2$		Gefunden
C	47.87	47.55 pCt.
H	4.48	4.61 »
N	13.96	14.15 »
Cl	17.70	17.44 »

Die Entstehung dieses Nitrokörpers findet ihre Erklärung dadurch, dass ein Theil des Chlordimethylanilins unangegriffen bleibt; versetzt man nämlich die von den rothen Krystallen abfiltrirte saure Flüssigkeit mit überschüssigem Alkali, so erhält man einen Antheil der Base unverändert zurück.

Aus den beim Umkrystallisiren der Nitroverbindung hinterbleibenden Mutterlaugen scheiden sich beim Verdunsten im Vacuum sehr schön ausgebildete Krystalle ab, welche schon durch Farbe und Form hinreichend von der Nitroverbindung unterschieden sind. Sie sind lichtbraun gefärbt, geben die Liebermann'sche Reaction und schmelzen bei 51°.

0.2185 g dieser Substanz lieferten 31 ccm Stickstoff bei 739 mm Druck und 14° C.

0.2073 g lieferten 0.0897 g Wasser und 0.3722 g Kohlensäure.

Es stimmen diese Zahlen für das Nitrosamin $C_6H_4 . Cl . N<^{NO}_{CH_3}$, dessen Entstehung folgende Formel veranschaulicht:

$$C_6H_4 . Cl . N(CH_3)_2 + NO . OH = C_6H_4 . Cl . N<^{NO}_{CH_3} + CH_3 . OH$$

	Berechnet	Gefunden
N	16.42	16.22 pCt.
H	4.69	4.80 »
C	49.26	48.96 »

Um zu entscheiden, welche Stellung die Nitrogruppe in dem vorher erwähnten Nitrochlordimethylanilin einnimmt, wurde dasselbe reducirt. Das erhaltene Diamin zeigte ausgeprägt die Reactionen der *m*-Diamine und es besitzt somit dieses Nitrochlordimethylanilin die Constitution $C_6H_3 . \overset{4}{Cl} . \overset{3}{NO_2} . \overset{1}{N}(CH_3)_2$. Weiter habe ich das *p*-Bromdimethylanilin derselben Reaction unterworfen und neben unverändertem Bromdimethylanilin das bei 162° schmelzende *p*-Nitrodimethylanilin, Brom-

phenylmethylnitrosamin und eine rothe, sehr schön krystallisirende Verbindung erhalten. Wie ich nachträglich gefunden, haben bereits Wurster und Scheibe[1]) das Verhalten des *p*-Bromdimethylanilins gegen salpetrige Säure untersucht und sind hierbei zu dem gleichen Resultate gekommen. Dieselben machen jedoch keinerlei Angaben über die Zusammensetzung und Eigenschaften der zuletzt erwähnten rothen Verbindung. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigäther und Ligroïn, wodurch die letzten Antheile des hartnäckig anhaftenden Nitrodimethylanilins entfernt werden, erhielt ich den Körper in mehrere Centimeter langen, etwa $^1/_2$ cm breiten, mit häufigen Zwillingsbildungen untermischten Krystallen. Sie schmolzen bei 72°. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprechen der Zusammensetzung eines Nitrobromdimethylanilins:

0.3148 g lieferten verbrannt 0.1117 g Wasser und 0.4541 g Kohlensäure.
0.2111 g lieferten 0.1637 g AgBr.

Ber. für $C_6H_3 . NO_2 . Br . N(CH_3)_2$		Gefunden
H	3.67	3.94 pCt.
C	39.14	39.25 »
Br	32.65	32.84 »

Das durch Reduction daraus hergestellte Diamin giebt ebenfalls die Reactionen der *m*-Diamine, woraus sich für den Nitrokörper eine dem oben erwähnten Nitrochlordimethylanilin analoge Constitution ergiebt.

---

519. A. Reychler: Zur Bestimmung des Druckes in zugeschmolzenen Röhren.

(Eingegangen am 8. August.)

Ein dünnes Glasröhrchen, etwa 40 cm lang, wird an einem Ende, auf einer Länge von etwa 4 bis 5 cm auf der inneren Wand versilbert; sodann in der Mitte umgebogen, und bis zu einer gewissen Höhe mit Quecksilber gefüllt. Nach dem Zuschmelzen des Röhrchens am versilberten Ende, wird das Quecksilber in dem offenen Schenkel mit einer schützenden Olenaphtschicht bedeckt.

[1]) Diese Berichte XII, 1816.

Nachdem man die Länge L der Luftsäule AB gemessen, die Temperatur t und den Luftdruck P abgelesen hat, wird der Apparat in die schon mit den zu verarbeitenden Substanzen beschickte Röhre geschoben, wonach diese zugeschmolzen werden kann.

Die Reaction in der Röhre wird sodann durch Erhitzen im Oel- oder Luftbade eingeleitet. Bei der Temperatur t' des Heizbades steigert sich der Druck in der Röhre bis zu P'-Millimeter Quecksilber. Die Dampfspannung des Quecksilbers wird h'-Millimeter. In dem geschlossenen Schenkel des Druckmessers steigt dabei das Quecksilber, und löst das Silber von der Wand bis zu einer Höhe C.

Nach der Operation wird der Druckmesser herausgenommen, und das Volumen $AC = L'$ gemessen, welcher dem Maximaldruck entspricht. Die Länge (= Volumen) der zweimal gemessenen Luftsäule findet, auf 0^0 und 760 mm Druck bezogen, zwei verschiedene Ausdrücke:

$$L_{760}^{0} = \frac{LP}{(1 + \alpha t) 760}$$

$$L_{760}^{0} = \frac{L'(P' - h')}{(1 + \alpha t') 760}.$$

Hieraus berechnet sich:

$$P' = \frac{LP(1 + \alpha t')}{L'(1 + \alpha t)} + h'\text{-Millimeter Quecksilber.}$$

Diese Methode der Druckbestimmung gilt allerdings nur angenähert, da die Länge L' manchmal nicht sehr deutlich zu erkennen ist. Zum Gelingen soll die Versilberung sehr sorgfältig geschehen, und der Apparat wenigstens in schräger, besser noch in verticaler Lage aufgestellt werden.

Bei einer von mir zuerst in geschlossenen Röhren, später in einem eisernen Autoclaven öfter wiederholten Operation, wurde der nach dieser Methode bestimmte Druck durch das Manometer des Autoclaven bestätigt.

St. Nicolas, im August 1887.

520. A. Reychler: Darstellung des Phenylhydrazins.

(Eingegangen am 8. August.)

Bei der Phenylhydrazinbereitung lässt sich die Darstellung des Diazobenzolchlorids sehr leicht vermeiden, und zwar auf folgendem Wege.

1 Molekül Anilin und $^1/_2$ Molekül Kaliumcarbonat werden mit Wasser übergossen und durch schweflige Säure in Lösung gebracht. Sobald das Anilin gelöst ist, wird der Gasstrom unterbrochen, denn überschüssige schweflige Säure ist zu vermeiden. Die Lösung enthält sodann die Bisulfite des Kaliums und des Anilins.

Andererseits hat man die berechnete Menge Kaliumnitrit (1 Mol.) in Wasser gelöst und mit Essigsäure sorgfältig neutralisirt[1]).

Die erste Lösung lässt man sodann in das Kaliumnitrit fliessen[2]), wobei tüchtig geschüttelt werden soll. Eine Erhöhung der Temperatur tritt allerdings ein, aber eine nur schwache. Uebrigens ist das sich bildende diazobenzolsulfonsaure Kali relativ stabil, so dass, wenn die reagirenden Lösungen ein wenig abgekühlt und nicht zu schnell gemischt wurden, für weitere Abkühlung kaum gesorgt werden soll.

Eine gut geleitete Operation wird von keiner Gasentwickelung begleitet, und der sich bildende gelbe Niederschlag setzt sich fast vollständig ab auf dem Boden des Gefässes.

Vor jeder weiteren Behandlung lässt man jetzt die Mischung wenigstens ein paar Stunden ruhen. Die Farbe des Niederschlages und der Lösung geht dabei von orange- in hellgelb über und die Reaction der Lösung wird alkalisch.

Zur vollständigen Reduction wird nun das Ganze auf dem Wasserbade in eine klare Lösung verwandelt, durch verdünnte Essigsäure angesäuert und durch vorsichtiges Zusetzen von verdünnter Salzsäure und Zinkpulver entfärbt. Die abfiltrirte Lösung wird nach weiterem Zusatz von etwas Salzsäure bis etwa auf die Hälfte eingedampft, und das gebildete Phenylhydrazinchlorhydrat durch concentrirte Salzsäure ausgefällt.

Das Bruttogewicht dieses Niederschlages steigert sich gewöhnlich bis auf 85—90 pCt. der theoretisch zu erwartenden Menge. Die reelle Ausbeute an reinem Product betrug nie mehr wie etwa 65—70 pCt. Das übrige Phenylhydrazin wurde in geringer Menge beim Eindampfen

---

[1]) Gewöhnlich wurde mit folgenden Quantitäten gearbeitet: 26 bis 30 g Kaliumnitrit, 28 g Anilin und 21 g trocknes Kaliumcarbonat. Im Ganzen dazu 500 g Wasser, wovon etwa 300 zum Auflösen der Bisulfite. Die im Ganzen später verbrauchte Menge Salzsäure übersteigt nicht 100 ccm.

[2]) Das umgekehrte Verfahren führt nicht zum Ziele.

zersetzt, befindet sich aber grösstentheils in den Mutterlaugen des Chlorhydrats (starke Reaction auf Fehling'sche Lösung).

Die freie Base hat die Eigenschaften des Phenylhydrazins, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, siedet bei etwa 236°, reducirt die Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, liefert mit Brenztraubensäure das bekannte Condensationsproduct u. s. w.

Theoretisch steht die Bildung des diazobenzolsulfosauren Kalis mit den Eigenschaften der Schwefelstickstoffsäuren in nahem Zusammenhange. Nach Raschig[1]) entsteht aus 1 Molekül salpetrigsaurem und 1 Molekül schwefligsaurem Kali das Salz $(HO)_2NSO_3K$. Ist nun ein Molekül Anilin zugegen, so sind offenbar die Bedingungen zur Bildung eines Diazokörpers erfüllt.

Die Reaction wäre demnach:

$$KONO + HSO_3K = N\begin{cases} OK \\ OH \\ SO_3K \end{cases}$$

$$N\begin{cases} OK \\ OH \\ SO_3K \end{cases} + HSO_3H \,.\, C_6H_5NH_2$$
$$= C_6H_5N:N\,.\,SO_3K + 2H_2O + HSO_3K\,.$$

Das zurückgebildete Kaliumbisulfit dient weiter zur Reduction des Diazokörpers.

Es wurde versucht, in ähnlicher Weise aus Methylanilin ein methylirtes Phenylhydrazin zu erhalten. Das Resultat war kein günstiges.

St. Nicolas, im August 1887.

---

[1]) Diese Berichte XX, 587. Meine Arbeit über Phenylhydrazindarstellung war fertig vor dem Erscheinen der Raschig'schen Mittheilungen. Eine schon in Angriff genommene Untersuchung der Schwefelstickstoffsäuren wurde sodann aufgegeben.

521. E. Erlenmeyer jun.: Zur Kenntniss der Phenyl-α- und der Phenyl-α-β-Oxypropionsäure.

(Eingegangen am 8. August.)

In meiner ersten Mittheilung[1]) habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass die von Plöchl als wahre Phenylglycidsäure betrachtete Oxysäure Phenylbrenztraubensäure sei, und angegeben, dass dieselbe mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin, sowie mit Thiophen in Reaction tritt. Der Schluss von dieser Reaction auf das Vorhandensein einer Carboxylgruppe, so zwar, dass dieselbe einer Carboxylgruppe benachbart steht, ist nach den vielfachen Beobachtungen, welche in den Laboratorien von E. Fischer und V. Meyer gemacht wurden, vollständig gerechtfertigt. Inzwischen ist es W. Wislicenus[2]) gelungen, durch eine sehr schöne Synthese Phenylbrenztraubensäure, d. i. Phenyl-α-oxypropionsäure darzustellen. Er findet, dass dieselbe in ihren Eigenschaften mit der Säure von Plöchl übereinstimmt und auch das von mir erwähnte Phenylhydrazinproduct liefert.

Als weitere Stütze für meine Ansicht theile ich noch mit, dass die Plöchl'sche Säure mit *o*-Toluylendiamin eine Verbindung bildet, die dem Chinoxalin Hinsberg's[3]) von der Brenztraubensäure der Fettreihe in allen Punkten ähnlich ist. Das schon früher erwähnte Hydroxylaminproduct lässt sich durch Reduction, analog der Bildung des Alanins aus α-Isonitrosopropionsäure, nach Gutknecht[4]) in Phenylalanin überführen.

Die Plöchl'sche Säure muss also die Constitution der Phenyl-α-oxypropionsäure haben, während für die Glaser'sche Penyloxyacrylsäure, die von Erlenmeyer sen. angenommene Constitution der Phenylglycidsäure (Phenyl-α-β-oxypropionsäure) wieder an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Im Einklang mit dieser letzten Annahme stehen auch die von Lipp[5]) mitgetheilten Beobachtungen:

1. Dass *p*- und *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure in gleicher Weise, wie die Glycidsäure der Fettreihe Chlorwasserstoff addiren und in die entsprechenden β-Chlormilchsäuren übergehen.

2. Dass aus diesen β-Chlormilchsäuren ebenso wie aus den entsprechenden α-Chlormilchsäuren durch Behandeln mit Alkali *p*- resp. *o*-Nitrophenyloxyacrylsäuren wiedergewonnen werden können.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2576.
[2]) Diese Berichte XX, 591.
[3]) Liebig's Ann. 237, 351.
[4]) Diese Berichte XIII, 1118.
[5]) Diese Berichte XIX, 2643

Es war mir hiernach wahrscheinlich, dass sich Bedingungen finden lassen mussten, unter welchen sich auch die Glaser'sche Phenyloxyacrylsäure in Bezug auf Chlorwasserstoffaddition analog der Glycidsäure der Fettreihe und analog den Nitrophenyloxyacrylsäuren verhalte.

In der That wird von phenyloxyacrylsaurem Natron, das in absolutem Aether suspendirt ist, trocknes Chlorwasserstoffgas unter starker Erwärmung in grosser Menge aufgenommen und die neu gebildete Säure lässt sich aus der vom ausgeschiedenen Chlornatrium getrennten Lösung in krystallisirtem Zustand gewinnen. Diese zeigt denselben Schmelzpunkt wie die von Leschhorn[1]) aus Phenylglycerinsäure mit Chlorwasserstoff erhaltene Phenylchlormilchsäure und stimmt mit dieser in allen übrigen Eigenschaften überein. Da nun die Säure von Leschhorn Phenyl-β-Chlor-α-Hydroxypropionsäure ist, so dürfte hiermit erwiesen sein, dass die Phenyloxyacrylsäure ebenso wie die gewöhnliche Glycidsäure Halogenwasserstoff zu addiren vermag und zwar auch so, dass das Halogen in die β-Stellung geht.

Behandelt man diese Phenyl-β-Halogenmilchsäure mit alkoholischem Kali, so erhält man viel harzige Producte und es gelingt schwer Phenyloxyacrylsaures Salz zu isoliren. Wendet man dagegen eine wässrige Lösung von Natronhydrat an, so bekommt man sogar direct eine Ausscheidung von festem Salz, welches mit dem aus Phenyl-α-Chlormilchsäure dargestellten phenyloxyacrylsaurem Natron identisch ist.

Nach diesen Beobachtungen stimmt also auch die nicht nitrirte Phenyloxyacrylsäure in ihrem Verhalten mit der Glycidsäure der Fettreihe derart überein, dass an dem Vorhandensein eines glycidartig gebundenen Sauerstoffatoms in ihr nicht mehr gezweifelt werden kann.

Die Frage nach der Constitution der beiden isomeren Phenyloxypropionsäuren scheint mir somit erledigt, die Constitution der Glaserschen Säure ist durch die Formel:

$$\underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{C_6H_5 . CH . CH . COOH} = \begin{array}{c}\text{Phenylglycidsäure} \\ \text{oder} \\ \text{Phenyl-}\alpha\text{-}\beta\text{-Oxypropionsäure,}\end{array}$$

die der Plöchl'schen Säure durch die Formel:

$$C_6H_5CH_2 . CO . COOH = \begin{array}{c}\text{Phenylbrenztraubensäure oder Phenyl-} \\ \alpha\text{-Oxypropionsäure}\end{array}$$

auszudrücken.

Ausführliche Abhandlung bleibt vorbehalten.

Frankfurt a. M., den 6. August 1887.

[1]) Inauguraldissertation, Würzburg 1884, 23.

522. C. Willgerodt: Ueber die Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Ketone und Chinone.

(Eingegangen am 11. August.)

Behandelt man Ketone und Chinone mit gelbem Schwefelammonium, so vollzieht sich die Einwirkung sehr verschiedenartig; dieselbe ist ebensowohl abhängig von der Art der Verbindung, vom Schwefelgehalt des Schwefelammoniums, sowie auch von der Temperatur, bei der diese organischen Oxyde von dem Reagens beeinflusst werden.

1. Das Aceton liefert, wie ich im Verein mit Hrn. A. Müller gefunden habe, das Duplo-dithioaceton $([CH_3]_2CS_2)_2$, einen Körper von charakteristischem, unangenehm widerlichem Geruche. Die feste Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in allen organischen Lösungsmitteln: Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol etc.; da sie mit Wasserdämpfen überdestillirt, so ist sie leicht rein darzustellen. — Das reine Duplo-dithioaceton schmilzt gegen 98° und siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 243° (uncorr.). Die aus Chloroformlösung gewonnenen, farblosen, stark glänzenden bis 2 mm grossen Krystalle sind von Hrn. C. C. Stuhlmann näher untersucht worden; derselbe berichtet darüber folgendermaassen:

Formel C.

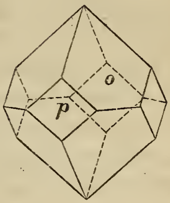
Krystallsystem: tetragonal.

a : c = 1 : 0.8675.

Beobachtete Formen:

$o = (111)$ P.

$p = (100) \infty P \infty$.



	Gemessen	Berechnet
$o : o\ (111) : (1\bar{1}1)$	*66° 28′	—
$o : o\ (111) : (11\bar{1})$	78° 28′	78° 22′
$o : p\ (111) : (100)$	—	56° 46′

Spaltbarkeit nach (111).

Die mit dieser Substanz ausgeführten Analysen führen zu der Formel $(CH_3)_2CS_2$:

	Berechnet	Gefunden		
C	33.9	33.4	33.7	pCt.
H	5.71	5.9	5.85	»
S	60.39	60.36	—	»

Wenngleich sich die Moleculargrösse dieser Verbindung durch die Dampfdichte wegen stattfindender Zersetzung nicht feststellen liess, so kann doch nicht daran gezweifelt werden, dass sie das Duplodithioaceton repräsentirt, da das von Wislicenus entdeckte Duplothioaceton $([CH_3]_2CS)_2$ schon bei 183—185° siedet. Ob diese Verbindung eine Vorstufe der unserigen ist und in dieselbe durch geschwefeltes Schwefelammonium überzugehen vermag, werde ich festzustellen suchen.

Das Duplo-dithioaceton wird erhalten, wenn man Aceton mit gelbem Schwefelammonium zusammengiesst und bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Frisch bereitetes Schwefelammonium ist unbrauchbar, dasselbe wird aber sofort wirksam, wenn man in demselben Schwefelblumen bis zur Rothfärbung auflöst. Das klare Gemisch der auf einander einwirkenden Substanzen nimmt rasch eine dunklere Färbung an, und gleichzeitig tritt eine Temperaturerhöhung von 8—10° und eine Trübung der Flüssigkeit von sich ausscheidenden Oeltröpfchen ein. Nach 24 Stunden ist die Ausscheidung vollendet. Trennt man das Oel vom gelben Schwefelammonium, so geht es bei längerem Stehen zum grössesten Theil in den festen Körper über.

2. α-Naphtylmethylketon führt, wie ich mit Hrn. P. E. Feist nachgewiesen habe, zu der Formel $C_{12}H_{11}NO$, wenn man 5 g des Ketons mit 12 g gelbem Schwefelammonium und 2 g gepulvertem Schwefel 3—4 Tage auf 210—230° in geschlossenen Röhren erhitzt. Unterhalb 200° reagiren die Körper nicht aufeinander.

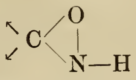
Der feste braune Röhreninhalt lässt sich am besten durch Kochen mit Wasser reinigen; derselbe liefert den stickstoffhaltigen, vollständig schwefelfreien Körper in farblosen kleinen Nädelchen, die bei 154° schmelzen und unzersetzt sublimiren. — Die Verbindung löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	77.83	78.01	77.98 pCt.
H	5.59	5.88	6.15 »
N	7.37	7.59	— »

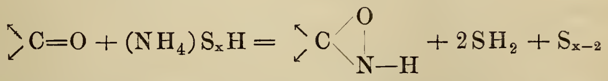
Der vorliegende Körper ist isomer mit Amido-α-naphtylmethylketon, sowie auch mit α-Naphtylacetoxim, aber mit keiner dieser Verbindungen identisch. Mit dem von Claus und Feist[1]) dargestellten Oxim hat gedachte Substanz mancherlei Aehnlichkeit, unterscheidet sich aber davon durch den bei 145° liegenden Schmelzpunkt des Oxims, sowie auch dadurch, dass letzteres aus Wasser in körnigen Aggregaten krystallisirt. Basische Eigenschaften gehen der neuen

[1]) Inaug.-Dissert. von P. E. Feist, Freiburg i. B. 1887.

Verbindung ab, sie vermag mit Platinchlorid kein Doppelsalz zu bilden. Mit Kalilauge gekocht, entwickelt sie Ammoniak. — Auf Grund der vorstehenden Resultate spreche ich dieselbe als ein Ketonimid, d. h. als einen Körper an, der durch die Gruppe



charakterisirt ist. Verbindungen dieser Klasse sind erhältlich, wenn man methylaromatische Ketone mit geschwefeltem Schwefelammonium auf hohe Temperaturen erhitzt, wobei Schwefelwasserstoff frei wird, der in den Röhren oft einen ziemlich starken Druck erzeugt. Experimentell wurde nachgewiesen, dass sich diese Art Körper ohne Schwefel nicht zu bilden vermögen. Die Reaction scheint sich also nach der Gleichung:



zu vollziehen; dieselbe wirft ein Licht auf die Function des Schwefels bei der Umsetzung: dieses Element spaltet unter Bildung von Schwefelwasserstoff 2 Wasserstoffatome aus einem Ammoniakmolekül ab und verwandelt diese Verbindung dadurch in die Imidgruppe, die sich addirt mit der Carbonylgruppe des Ketons. Ob sich Ketonimide über Ketonammoniake bilden, hoffe ich feststellen zu können, durch Behandlung der Aldehydammoniake mit dem in Rede stehenden Reagens.

3. Werden 5 g Methyl-*m*-xylylketon in 5 g Alkohol gelöst und mit 15 g gelbem Schwefelammonium und 2 g Schwefelpulver vier Tage im geschlossenen Rohr auf 230° erhitzt, so lässt sich aus dem braunen festen Röhreninhalte auch hier durch Auskochen mit Wasser eine dem vorhergehenden Körper analog zusammengesetzte Verbindung gewinnen, die in feinen, weissen Nädelchen krystallisirt und bei 183° (uncorr.) schmilzt. Die Krystalle lösen sich ausserdem in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol; in Petroläther sind sie unlöslich. Beim Erhitzen sublimiren sie leicht in schönen, weissen fluorescirenden Blättchen. Mit Kalilauge gekocht, wird auch aus dieser Verbindung Ammoniak abgespalten.

Die Analysen führten zur Formel $C_{10}H_{13}NO$:

	Berechnet	Gefunden	
C	73.17	73.29	73.08 pCt.
H	8.53	8.43	8.27 »
N	8.53	9.11	9.06 »

Die vorstehenden Daten verdanke ich Hrn. M. Oehmigen.

4. Bei der Behandlung des Acetophenons mit gelbem Schwefelammonium wurde ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper

vom Schmelzpunkt 152° gewonnen, der sich den vorhergehenden Verbindungen anzureihen scheint.

5. Zu einem andern Resultate gelangte ich indessen mit Hrn. Vogt bei der Bearbeitung des *p*-Tolylphenylketons: Je 5 g desselben, mit 15 g gelbem Schwefelammonium und 3 g gepulvertem Schwefel 3 Tage auf 310—330° erhitzt, lieferten *p*-Tolylphenylmethan, das bei 279—280° (uncorr.) siedet. Das Keton wird also zum Kohlenwasserstoff reducirt. Bei der Verbrennung desselben wurde

	Berechnet	Gefunden
C	92.30	92.5 pCt.
H	7.7	7.66 »

6. Das Anthrachinon liefert mit gelbem Schwefelammonium auf hohe Temperaturen erhitzt, Anthranol (Schmelzpunkt 163°) und Anthracen.

7. Benzochinon und Toluchinon lassen sich sehr leicht schon in der Kälte zu den entsprechenden Hydrochinonen reduciren, wenn man ihre alkoholischen Lösungen mit gelbem Schwefelammonium versetzt.

In der Hitze geht das gewöhnliche Chinon mit gelbem Schwefelammonium in einen blauvioletten Farbstoff über, der Schwefel und Stickstoff enthält; dieser Körper ist schwierig zu reinigen und konnte deshalb noch nicht genau formulirt werden.

8. α- und β-Naphtochinon werden ebenfalls schon in der Kälte modificirt, sobald sie mit jenem Reagens vermischt werden. So liefert z. B. die α-Verbindung nach eintägigem Stehen ein rothgefärbtes Pulver, das erst gegen 300° unter vollständiger Zersetzung schmilzt. — Die Details über diese Umwandlungen der Chinone werde ich in Gemeinschaft mit Hrn. A. Müller veröffentlichen.

Schliesslich möchte ich noch darauf hinweisen, dass der Zweck und das Ziel dieser meiner Arbeit ist, die Differenzen hinsichtlich der Umsetzungen festzustellen, die obwalten zwischen einfachen und mehrfachen Ketonen, zwischen den Ketonen der Paraffinreihe, der reinaromatischen und fett-aromatischen Reihe, sowie auch der wahren Chinone, bei der Behandlung mit Schwefelammonium und geschwefeltem Schwefelammonium.

Freiburg i./B., den 10. August 1887.

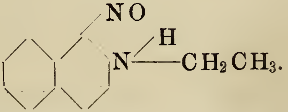
523. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Kenntniss der Nitrosamine und Nitrosobasen. III.

(Eingegangen am 13. August.)

I. Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf β-Naphtyläthylnitrosamin.

Wie bereits mitgetheilt [1]), entstehen bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf dieses Nitrosamin, je nachdem man verfährt, zwei verschiedene Substanzen; eine in schönen grünen Tafeln krystallisirende Nitrosobase und eine stark basische farblose Verbindung, welche zu der Klasse der Anhydrobasen gerechnet werden muss. Wir wollen jetzt die Darstellung beider Körper etwas genauer beschreiben.

α-Nitroso-β-äthylnaphtylamin,



5 g β-Aethylnaphtylnitrosamin wurden mit 5 g absolutem Alkohol versetzt; die Mischung mit Eis gekühlt und dazu in zwei Portionen 5 g alkoholische Salzsäure hinzugefügt und unter häufigem Umrühren etwa 3 Stunden auf Eis stehen gelassen. Rascher, in etwa $1^1/_2$ Stunden, verläuft der Prozess, wenn man die Mischung auf 5—8^0 erwärmt; dann giesst man in Wasser, filtrirt von der tief gelbrothen Mutterlauge das unveränderte Nitrosamin ab und versetzt kalt mit Ammoniak; es fällt die Nitrosobase in Form von schönen, grünen Prismen aus, welche aus Benzol krystallisirt in prachtvollen, gut ausgebildeten, flachen Tafeln vom Schmelzpunkt 120—121^0 [2]) erhalten werden.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O$
C	71.7	72.0 pCt.
H	6.4	6.0 »

Die Salze dieser Base sind leicht löslich; das schwefelsaure und salzsaure Salz zeigen in Lösung die Farbe des sauren, chromsauren Kalis; versetzt man die Lösung in verdünnter Schwefelsäure mit Nitritlösung, so fällt ein gelblich weisses Nitrosamin aus, welches aus Aether in langen haarfeinen Nadeln krystallisirt.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht die Substanz in die schon beschriebene Anhydrobase über. Lässt man das Nitrosoäthylnaphtylamin mit alkoholischer Salzsäure bei 10—15^0 stehen, so

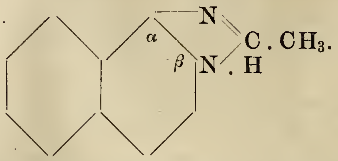
---

[1]) Diese Berichte XX, 1248.

[2]) In der letzten Abhandlung war der Schmelzpun dieser Verbindung irrthümlich bei 108^0 angegeben.

verwandelt es sich häufig spontan unter lebhafter Erwärmung und Reaction in das salzsaure Salz der Anhydrobase.

II. Aethenyl- α-β-naphtylendiamin,



Die Entstehungsweise dieser Base aus dem β-Aethylnaphtylnitrosamin ist bereits mitgetheilt. Sie entsteht, wie eben beschrieben, nicht direct, sondern aus der zuerst gebildeten Nitrosobase.

Zur Darstellung dieser Hydrobase aus dem Nitrosamin verfährt man so:

10 Theile Nitrosamin werden mit 5 Theilen absolutem Alkohol übergossen, dann 10 Theile alkoholische Salzsäure zugefügt und die Masse bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen gelassen.

Das Gemisch färbt sich intensiv gelbroth; das Nitrosamin geht allmählich in Lösung und nach etwa 4 Stunden scheiden sich gefärbte kugelige Krystallaggregate aus, die unter dem Mikroskop sich als büschelförmig vereinigte Nadeln erweisen.

Die abfiltrirte Krystallmasse wurde in heissem Wasser gelöst; hierbei bleibt eine Menge braun gefärbter Krystalle zurück, welche aus zwei verschiedenen Substanzen besteht, die sich durch heissen Alkohol trennen lassen; der alkohol-lösliche Theil zeigt eine prächtige, blaue Fluorescenz, während der in Alkohol unlösliche Rückstand dadurch ausgezeichnet ist, dass er sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll cyanblauer Farbe löst.

Das Hauptproduct ist das salzsaure Salz der Anhydrobase, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist und in feinen, farblosen Nadeln krystallisirt; dasselbe enthält 2 Moleküle Krystallwasser, wie wir neuerdings gefunden haben; das frisch bereitete lufttrockne Salz gab uns nämlich einen etwas höheren Wassergehalt als in der citirten Abhandlung angegeben.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_{10}N_2HCl + 2H_2O$
H_2O	14.06	14.0	14.1 pCt.

Aus Alkohol krystallisirt das Salz wasserfrei.

Im Uebrigen haben wir unserer früheren Beschreibung der Anhydrobase und ihrer Salze nichts Sachliches mehr beizufügen. Da wir in der Litteratur ein α-β-Aethenylnaphtylendiamin bereits von Liebermann und Jacobson vorfanden, welches etwas andere Eigenschaften, wie unsere Substanz zu haben schien, so hatten wir unter Reserve

mitgetheilt, dass unsere Anhydrobase vielleicht das β-β-Aethenylnaphtylendiamin sei. Wir haben nun das von den genannten Forschern entdeckte Anhydroproduct nach deren Angaben dargestellt und mit unserem Körper verglichen; es stellte sich dabei die Identität der beiden Basen vollkommen sicher heraus.

Wir stellten uns nasch den Angaben von Liebermann und Jacobson[1]) α-Nitro-β-acetnaphtalid dar, gelangen aber bei der Reduction dieser Substanz mit Zinnchlorür und Salzsäure zu etwas anderen Thatsachen als genannte Forscher. Wir erhielten nämlich dabei als Hauptproduct ein in Wasser leicht lösliches Salz einer in alkoholischer Lösung prächtig violett fluorescirenden Base, welche durchaus verschieden ist von der Anhydrobase; während bei der Reduction mit Zinn und Eisessig ganz glatt die Anhydrobase erhalten wurde; dieselbe bildete, aus Holzgeist krystallisirt, dicke, prächtige Säulen, welche bei 75° schmolzen und ebenso wie die von uns beschriebene Base Krystallmethylalkohol enthalten: die Krystalle verwittern leicht und bilden dann ein krystallinisches Pulver, welches bei 168° schmilzt.

Es ist damit sicher nachgewiesen, dass die aus Nitrosoäthyl-β-naphtylamin entstehende Anhydrobase die α-β-Stellung besitzt. Zur weiteren Identificirung wurden sowohl die Base von Liebermann und Jacobson, wie die unserige in ein und dasselbe Bromproduct übergeführt; letzteres entsteht in charakteristischen aus runden, concentrisch gruppirten feinen Nadeln bestehenden Aggregaten, wenn man die Base in 15 Theilen 80procentigem Alkohol löst und in die auf circa 40° erwärmte Lösung in kleinen Portionen eine alkoholische Bromlösung hinzugiebt. Die Operation ist beendigt, wenn sich die Lösung durch weitere Bromzufuhr nicht mehr entfärbt; man verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit Natronlauge. Beide Bromderivate zersetzen sich bei derselben Temperatur 339°.

III. Naphtophenazin aus β-Phenylnaphtylnitrosamin.

Wie bereits in der vorigen Abhandlung angedeutet, hofften wir aus gewissen Nitrosobasen durch wasserentziehende Mittel Phenazine zu gewinnen; der Versuch hat diese Ansicht vollkommen bestätigt, indem es gelang, aus β-Phenylnaphtylnitrosamin mittelst alkoholischer Salzsäure das von O. N. Witt[2]) und von Th. Zincke und Lawson[3]) entdeckte Naphtophenazin zu gewinnen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, S. 67.

[2]) Diese Berichte XX, 574.

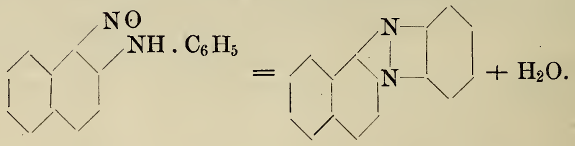
[3]) Diese Berichte XX, 1169.

20 g β-Phenylnaphtylnitrosamin wurden feingepulvert mit 200 g absolutem Alkohol versetzt, dann zu der gut gekühlten Mischung 40 g alkoholische Salzsäure zugesetzt und die Masse, welche sich rasch tief rothgelb färbt, über Nacht stehen gelassen. Die tief dunkelrothe Lösung wird allmählich hellgelb; dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass sich im ersten Stadium eine Nitrosobase bildet, welche dann unter dem Einfluss der Wasser entziehenden Salzsäure in das Phenazin übergeht; man giesst die Masse in Wasser, wodurch sich ein dunkelbraunroth gefärbtes Harz abscheidet; letzteres lässt man mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) einige Stunden kalt stehen, giesst von der schwefelsauren Lösung ab und kocht noch einigemale mit verdünnter Schwefelsäure aus; die filtrirten, schwefelsauren Lösungen giesst man in Wasser, wobei sich ein gelblich weisser Niederschlag des Phenazins abscheidet. Letzterer wird mehreremale aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei man prachtvolle gelblich weisse Prismen erhält, welche bei 142° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{10}N_2$
C	83.4	83.48 pCt.
H	4.6	4.35 »
N	12.3	12.17 »

Auch die übrigen Eigenschaften unserer Substanz lassen keinen Zweifel an der Identität mit dem zuerst von O. N. Witt entdeckten Naphtophenazin. Die Ausbeute nach unserem Verfahren ist jedoch keine günstige. Man erhält etwa 10 pCt. des angewandten Nitrosamins.

Der Process stellt sich also folgendermaassen dar:

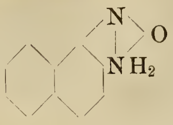


IV. Nitrosoanilin.

Wie früher angedeutet, hofften wir durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosoacetanilid zum Nitrosoanilin zu gelangen; der Versuch führte leider nicht zum Resultat. Neuerdings gelang es jedoch, diese interessante Verbindung direkt aus Nitrosophenol zu gewinnen. Die Einwirkung von Ammoniak auf Nitroso-α-naphtol ist bereits von M. Ilinski[1]) mit sehr schönem Erfolg studirt worden. Ilinski gelangte zu einer Nitrobase, welche sich in ihrem Verhalten vollkommen dem Nitrosodimethylanilin an die Seite stellen lässt; durch eine eingehende Untersuchung gelangte Ilinski zu der Ansicht,

[1]) Diese Berichte XVII, 391 u. 2581; XIX, 340.

dass seine Substanz als *o*-Naphtalin-*α*-oxim-*β*-imid zu betrachten sei. Wir glauben, dass diese Substanz vielmehr als *α*-Nitroso-*β*-Naphtylamin zu bezeichnen ist von folgender Formel:



Die von Ilinski beschriebenen Salze, die aus dieser Verbindung mit salpetriger Säure entstehen, sind wahrscheinlich Diazosalze; hierfür spricht auch der Umstand, dass bei der Einwirkung von Aethylaminlösung auf *α*-Nitrosonaphtol beim Erhitzen auf 100° dasselbe *α*-Nitroso-*β*-äthylnaphtylamin entsteht, welches wir oben beschrieben haben. Hr. Ilinski hat offenbar dieselbe Reaction mit negativem Erfolg beim Nitrosophenol probirt; auch wir erhielten beim Kochen von Nitrosophenol mit Ammoniak keine Spur von Nitrosoanilin.

Trotzdem gelingt es aus Nitrosophenol Nitrosoanilin zu erzeugen, wenn man folgendermaassen verfährt:

1 Theil Nitrosophenol wurde mit 5 Theilen Salmiak und 10 Theilen trocknem essigsaurem Ammoniak gemischt und die Masse $1/2$ Stunde zweckmässig unter Zusatz von wenig kohlensaurem Ammoniak auf dem Wasserbad digerirt. Die Mischung färbt sich tief dunkelgrün und scheidet beim Eintragen in kaltes Wasser das gebildete Nitrosoanilin in dunkelgrünen Krystallen ab; der wässrigen, schwach ammoniakalischen Lösung entzieht Aether noch eine kleine Menge derselben Verbindung. Dieselbe wird zur Reinigung in heissem Benzol gelöst, mit wenig Thierkohle gekocht und filtrirt, die hellgrüne Lösung scheidet dann nach dem Concentriren das Nitrosoanilin in prächtigen, stahlblauen gekrümmten Nadeln ab, welche bei 173—174° schmelzen. Die Verbindung wurde im Toluolbad getrocknet und gab dann folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_6N_2O$
C	59.3	59.1 pCt.
H	5.18	4.9 »
N	23.1	22.95 »

Das Verhalten dieses Körpers rechtfertigt die Auffassung als Nitrosoanilin. Kocht man die Verbindung mit Natronlauge, so treten dieselben Erscheinungen ein wie beim Nitrosodimethylanilin, es entwickelt sich Ammoniak und es bildet sich eine rothbraune Lösung von Nitrosophenolnatrium. In Wasser löst sich die Verbindung mit grasgrüner Farbe. Versetzt man eine Auflösung des Körpers in verdünnter Schwefelsäure mit Nitritlösung, so färbt sich die gelbe Lösung tief dunkelbraun; nach einigen Sekunden entwickelt sich Stickstoff. Die nähere Untersuchung behalten wir uns vor.

V. Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosophenylglycin.

Sehr merkwürdig wirkt alkoholische Salzsäure auf das von Schwebel[1]) entdeckte Nitrosophenylglycin ein. Dieses Nitrosamin erleidet unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure eine weiter gehende Zersetzung, welche zur Bildung einer sehr interessanten Diazoverbindung führt.

1 Theil Nitrosamin wurde in 2 Theilen absolutem Aether gelöst und dazu 3 Theile alkoholischer Salzsäure gegeben.

Die Mischung färbt sich rasch roth und scheidet nach etwa zwölfstündigem Stehen eine blaurothe, blättrige Krystallmasse aus; die Menge des neuen Körpers beträgt 20 pCt. vom angewandten Phenylglycinnitrosamin. Die Krystallmasse wurde zur Reinigung mit Aether gewaschen, in kaltem Alkohol gelöst und von wenig rothem Farbstoff abfiltrirt. Die hellgelbe alkoholische Lösung wurde kalt mit Aether versetzt, wobei sich gelbe Blättchen abscheiden. Dieselben explodiren beim Erhitzen und werden bereits durch kaltes Wasser unter lebhafter Stickstoffentwicklung zersetzt. In concentrirter Salzsäure lösen sie sich ohne Zersetzung auf und selbst beim Kochen dieser Lösung tritt nur spurenweise Zersetzung ein. Diese Eigenschaften charakterisiren die Verbindung als Diazoverbindung. Wir glaubten anfangs, Nitrosodiazobenzol in Händen zu haben; doch gab die Analyse einen höheren Wasserstoffgehalt. Beim Kochen mit Wasser nach der P. Griess'schen Methode entweichen 2 Atome Stickstoff in Gasform, während die Verbindung 3 Atome Stickstoff insgesammt enthält.

	Gefunden beim Kochen mit Wasser	Berechnet für N_2 aus $C_6H_6N_3OCl$
N	15.7	16.3 pCt.

Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

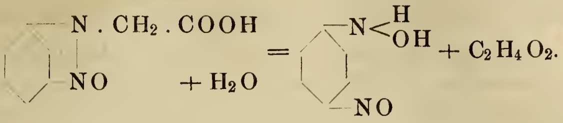
	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_6H_6N_3OCl$
C	42.0	42.4	—	41.9 pCt.
H	3.5	3.7	—	3.49 »
N	—	—	24.6	24.4 »
Cl	—	—	20.5	20.7 »

Das Platinsalz wurde erhalten, indem eine kalte Auflösung der Substanz in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt wurde; es schieden sich alsbald gelbe Blättchen aus, welche sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Platin zersetzen.

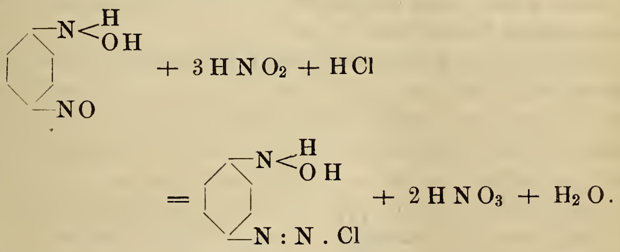
	Gefunden I.	II.	Berechnet für $(C_6H_6N_3OCl)_2PtCl_4$
Pt	28.63	28.65	28.61 pCt.

[1]) Diese Berichte XI, 1132.

Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt hier ein Diazosalz des Phenylhydroxylamins vor, welches man sich nach folgendem Schema entstanden denken kann:



Das entstandene Nitrosophenylhydroxylamin wird dann durch salpetrige Säure, welche sich stets reichlich aus dem Nitrosoamin abspaltet, in derselben Weise diazotirt, wie das Nitrosophenol, welch Letzteres nach den Versuchen von Baeyer und Jäger[1]) durch salpetrige Säure in Diazophenolnitrat übergeht.



Für diese Auffassung unserer Substanz als Hydroxylaminderivat sprechen noch folgende Gründe. Kocht man die wässerige Lösung mit Wasser, so wird ein braunrother Körper gebildet, welcher Silberoxyd und Kupferoxydsalze lebhaft reducirt.

Leider gelang es noch nicht das freie Phenylhydroxylamin zu gewinnen, jedoch erhielten wir beim Kochen des Diazosalzes mit Alkohol eine Verbindung, die unzweifelhaft als Diphenyldihydroxylamin zu betrachten ist. Trägt man die gepulverte Substanz in kochenden absoluten Alkohol ein, so tritt alsbald lebhafte Stickgasentwicklung ein, während die Lösung den Geruch des Aldehyds annimmt. Nachdem die Reaction beendet, wurde der Alkohol abdestillirt, dann durch den schwach sauren Rückstand ein Wasserdampfstrom geleitet, welch Letzterer ein schwach gelbgefärbtes aromatisch riechendes Oel mitnahm. Letzteres wurde mit Aether aufgenommen, die Lösung getrocknet und im Vacuum destillirt. Wir erhielten so ein im Vacuum bei 200° destillirendes Oel. Das Oel destillirt nur theilweise unzersetzt. Sowohl das Product, welches destillirt, als auch das ursprüngliche zeigte die Eigenschaften einer schwachen Base. Es löste sich in concentrirter Salzsäure auf, beim Verdampfen der Lösung schied sich ein leicht lösliches salzsaures Salz in dicken Kry-

[1]) Diese Berichte VIII, 894.

stallen ab. Letzteres Salz wird einfacher gewonnen durch Versetzen der Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure. Es scheidet sich dann in weissen Prismen ab.

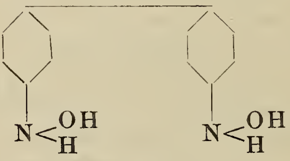
Bei der Analyse des Oeles wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_2$
C	66.4	66.6 pCt.
H	6.2	5.5 »
N	13.5	12.9 »

Die Substanz reducirt eine ammoniakalische Silberlösung sofort unter Abscheidung eines Silberspiegels. Fehling'sche Lösung wird sofort grün gefärbt, aber erst nach längerem Kochen scheidet sich Kupferoxydul ab.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Base ohne jedes Nebenproduct in Benzidin übergeführt.

Nach diesem Verhalten muss die Verbindung folgende Constitution besitzen:



Diese Verbindung ist aber keineswegs das einzige Reactionsproduct des obigen Diazosalzes auf Alkohol. Macht man nämlich die Lösung nach dem Abtreiben des Hydroxylaminderivats alkalisch, so scheidet sich ausser Anilin auch etwas Diphenylamin ab. Ausserdem scheinen noch andere Basen vorhanden zu sein.

Wir setzen unsere Bemühungen zur Gewinnung des Phenylhydroxylamins aus Phenylglycin fort. Letzteres wird auch durch alkoholische Salzsäure bei etwa 170° zersetzt, wobei eine reducirende Substanz entsteht.

Ebenso enthält die rothgefärbte Mutterlauge des oben beschriebenen Diazosalzes noch eine sehr stark reducirende Base, welche wir demnächst untersuchen wollen.

Schliesslich ist es uns eine angenehme Pflicht Hrn. Dr. S. Hegel, der uns auch bei dieser Arbeit wieder unterstützt hat, unseren herzlichen Dank auszusprechen.

Erlangen und Biebrich a/Rh.

524. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Azophenine und Induline.

(Eingegangen am 13. August.)

Vor Kurzem[1]) theilten wir eine neue Bildungsweise des Azophenins und der Induline mit, welche mehr als bisher auf diese so räthselhafte Klasse von Körpern Licht zu werfen geeignet schien.

Wir fanden, dass das von uns entdeckte *p*-Nitrosodiphenylamin beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin (auch essigsaurem Anilin grosse Mengen von Azophenin giebt und dass beim stärkeren Erhitzen Induline gebildet werden.

Durch diese Beobachtungen wurden wir veranlasst, uns etwas näher mit jenen Körperklassen zu beschäftigen. Es erschien inzwischen über diese Frage eine Abhandlung von O. N. Witt[2]), welche reiches Material bietet und uns wahrscheinlich eine Fortsetzung unserer Studien nicht hätte angezeigt erscheinen lassen, wenn wir nicht durch ein Paar Versuche gefunden hätten, dass die Ansichten des genannten Forschers nicht stichhaltig sind. Hr. Witt nimmt an, dass die Azopheninbildung und infolge dessen auch die Indulinbildung ans Nitrosokörpern lediglich ein Oxydationsprozess des Anilins sei. Nach den Versuchen, die wir gemeinschaftlich mit H. van Loo angestellt haben, ergiebt sich vielmehr, dass die ursprüngliche Ansicht von Kimich, wonach die Nitrosokörper an der Reaction theilnehmen, vollkommen aufrecht erhalten werden muss. Wenigstens haben wir dies für das *p*-Nitrosodiphenylamin mit voller Sicherheit nachgewiesen. Dies ergiebt sich daraus, dass Nitrosodiphenylamin mit *p*-Bromanilin ein vierfach gebromtes Azophenin giebt, ferner daraus, dass aus Metoxynitrosodiphenylamin ein Hydroxyazophenin entsteht, ferner, dass aus Monochlornitrosodiphenylamin ein Monochlorazophenin gebildet wird. Aber auch für das Nitrosophenol scheint die Antheilnahme am Azopheninprocess ziemlich wahrscheinlich, wir haben Bibromnitrosophenol durch Bromiren von Nitrosophenol dargestellt. Dieses Product liefert mit Anilin und salzsaurem Anilin bei ca. 90^0 ein gebromtes Azophenin.

I. Azophenin.

Diese von Kimich[3]) entdeckte merkwürdige Substanz ist, wie O. N. Witt gefunden, sauerstofffrei und besitzt die Zusammensetzung $C_{36}H_{29}N_5$. Eine unzählige Menge von Bildungsweisen giebt es für diese Substanz. Ausser den von Kimich aufgefundenen Bildungsweisen aus Nitrosophenol, sowie Nitrosodimethylanilin mit Anilin und

[1]) Diese Berichte XX, 1253.
[2]) Diese Berichte XX, 1538.
[3]) Diese Berichte VIII, 1028.

Anilinsalzen, fand O. N. Witt die Entstehung desselben aus Nitrosodiäthylanilin, sowie aus Amidoazobenzol und ähnlichen Azokörpern bei der Indulinschmelze. Wir können dem noch hinzufügen, dass Nitrosomonomethyl- und Aethylanilin ebenfalls beim Erwärmen mit 1 Theil salzsaurem Anilin und 4—5 Theilen Anilin schon bei 80° dasselbe bekannte Azophenin von Kimich geben.

Von allen Methoden lieferte uns die aus *p*-Nitrosodiphenylamin die reichlichste Ausbeute.

100 g *p*-Nitrosodiphenylamin wurden mit 100 g salzsaurem Anilin und 500 g Anilin 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reactionsproduct, welches aus einem dicken Brei braungelber Krystalle, durchtränkt mit Anilin und etwas Indulin besteht, wurde zuerst mit Wasser, dann mit verdünntem, zuletzt mit absolutem Alkohol ausgewaschen und der rückständige Krystallbrei aus siedendem Toluol umkrystallisirt, wir gewannen 150 g vollkommen reines Azophenin. Den Schmelzpunkt desselben fanden wir bei 240°. Ebenso hoch schmolz aber auch das aus Nitrosophenol nach Kimich dargestellte Product.

Die Analyse ergab übereinstimmende Werthe mit den Zahlen von O. N. Witt. Wir fanden:

		Ber. für $C_{36}H_{29}N_5$
C	82.1	81.4 pCt.
H	5.5	5.5 »
N	12.86	12.9 »
	100.46	

Als Nebenproduct bei der Azopheninschmelze konnten wir mit Sicherheit *p*-Amidodiphenylamin nachweisen. Die von den Azophenin-krystallen abgesaugte Mutterlauge wurde abgedampft und mit Wasserdampf vom Anilin befreit, der harzige Rückstand wurde mit Aether aufgenommen und die filtrirte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die abgeschiedene Krystallmasse gab in kochendem Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt einen krystalliniscen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 66—67° schmolz und mit dem *p*-Amidophenylamin, welches zuerst von Nietzki und Witt[1]) gewonnen wurde, trotz des etwas höheren Schmelzpunktes identisch ist. N. und W. fanden den Schmelzpunkt bei 61°. Auch das aus *p*-Nitrosodiphenylamin durch Reduction entstehende Amidodiphenylamin, welches Hr. Massuo Ikuta studirt hat, schmilzt bei 66—67°.

Wir haben dann auch noch das Azophenin des *p*-Toluidins aus Nitrosodiphenylamin und *p*-Toluidin dargestellt. Dasselbe war identisch mit dem Producte Kimich's. Es schmolz bei 249° und gab 11.8 pCt. Stickstoff, während sich für $C_{40}H_{37}N_5$ an Stickstoff 11.0 berechnen.

[1]) Diese Berichte XII, 259 u. 1401.

Azophenin des *p*-Chlornitrosodiphenylamins. Das *p*-Chlordiphenylamin vom Schmelzpunkt 74° war aus Amidodiphenylamin nach der Methode von Sandmeyer gewonnen. Dasselbe giebt ein prächtiges Nitrosamin und in derselben Weise wie Diphenylnitrosamin ein bei 143° schmelzendes *p*-Nitroso-*p*-Chlordiphenylamin [1]). Letzteres geht genau in derselben Weise wie *p*-Nitrosodiphenylamin in ein Azophenin über, welches Chlor enthält, bei 230° schmilzt und dem gewöhnlichen Azophenin täuschend ähnlich ist, jedoch löst es sich etwas leichter in Benzol und Toluol auf.

	Gefunden	Ber. für $C_{36}H_{28}ClN_5$
Cl	7.0	6.3 pCt.

Der Körper ist also Monochlorazophenin.

Tetrabromazophenin. Auch diese Substanz zeigt die grösste Aehnlichkeit mit Azophenin. Sie wird erhalten aus 1 Theil Nitrosodiphenylamin und 4 Theilen *p*-Bromanilin unter Zusatz von 1 Theil salzsauren *p*-Bromanilins. Der Versuch gelingt auch mit essigsaurem *p*-Bromanilin. Das Product entsteht ebenfalls bereits bei Wasserbadtemperatur. Aus dem Molekül des *p*-Bromanilins wird nicht die geringste Spur Brom abgespalten.

Das mehrere Male aus Toluol oder Xylol umkrystallisirte Product schmilzt bei 243°, verhält sich dem typischen Azophenin ganz analog und enthält 4 Atome Brom.

	Gefunden (Nach den Analysen von Massuo Ikuta)		Berechnet für $C_{36}H_{25}Br_4N_5$
C	51.2	50.9	50.7 pCt.
H	3.3	3.4	2.9 »
N	8.1	—	8.2 »
Br	37.87	37.6	37.9 »

Ueber das Hydroxyazophenin wird demnächst berichtet werden, dasselbe entsteht genau in derselben Weise aus Metaoxynitrosodiphenylamin, wie Azophenin aus Nitrosodiphenylamin. Es löst sich in alkoholischer Natronlauge mit Leichtigkeit auf, enthält also die Hydroxylgruppe.

Nachdem durch obige Versuche evident erwiesen ist, dass das *p*-Nitrosodiphenylamin in das Molekül des Azophenins hineingeht, muss man sich wohl über den Azopheninprocess aus Nitrosokörpern folgende Vorstellung machen:

$$\underset{p\text{-Nitroso-diphenylamin}}{2\,C_{12}H_{10}N_2O} + 4\,C_6H_5NH_2 = \underset{\text{Azophenin}}{C_{36}H_{29}N_5} + 2\,H_2O + NH_3 + \underset{\text{Amidodiphenylamin}}{C_{12}H_{12}N_2}$$

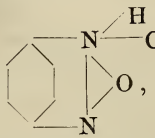
$$2\,C_{12}H_{10}N_2O + \underset{p\text{-Bromanilin}}{4\,C_6H_4BrNH_2} = \underset{\text{Tetrabromazophenin}}{C_{36}H_{35}B_4N_5} + \underset{\text{Amidodiphenylamin}}{C_{12}H_{12}N_2} + NH_3 + 2\,H_2O$$

---

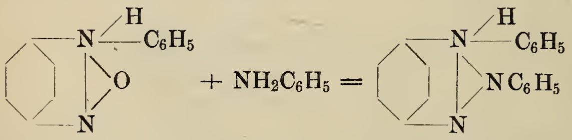
[1]) Eine ausführliche Beschreibung des *p*-Nitrosodiphenylamins erscheint demnächst in den Ann. Chem. Pharm.

Bei der Azopheninbildung aus Nitrosophenol oder Nitrosobasen vom Typus des Nitrosodimethylanilins geht wahrscheinlich die Bildung von *p*-Nitrosodiphenylamin voraus. Jedenfalls reagirt *p*-Nitrosophenol sehr leicht mit Anilin wie überhaupt mit Aminbasen (siehe vorhergehende Abhandlung) und Ammoniaksalzen.

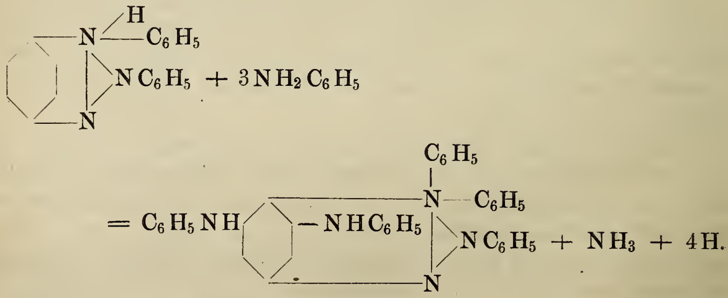
Nachdem somit ein sehr wichtiger Anhalt für die Beurtheilung der Constitution des Azophenins gefunden ist, kann man sich einigermassen ein Bild von diesem Molekül verschaffen. Das *p*-Nitrosodiphenylamin ist aller Wahrscheinlichkeit gemäss ein Chinonoximabkömmling, wie die folgende Formel lehrt:



es ist nun aber sehr wahrscheinlich, dass ein solches Chinonaminderivat sich Basen gegenüber ähnlich verhält, wie Chinon. Letzteres giebt bekanntlich mit Anilin das im Aeussern dem Azophenin so ähnliche Chinonanilin. Wir denken uns, dass demnach die Azopheninbildung auch analog der Chinonanilidbildung verläuft, so dass man ungezwungen zu folgendem Bild gelangt:



$$= C_{18}H_{15}N_3 + H_2O$$



Azophenin

Zur Begründung dieser Ansicht haben wir einige Versuche angestellt.

Reduction des Azophenins mit Schwefelammonium.

Erhitzt man Azophenin einige Stunden mit alkoholischer Schwefelammoniumlösung unter Druck auf 130—140°, so sind beim Erkalten

schöne farblose, seideglänzende Blättchen von Hydrazophenin abgeschieden. Dieselben lösen sich ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Chloroform und Toluol. Die Lösungen färben sich allmählich roth und es bildet sich nach einiger Zeit Azophenin zurück.

2—3 g Azophenin wurden mit 20 g conc. alkohol. Schwefelammoniumlösung und 10 g Toluol im Rohr zwei Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Ligroin versetzt, wobei weisse Nadeln der Hydroverbindung sich abscheiden, die man rasch filtrirt, mit kaltem Alkohol wäscht und nun sofort auf eine Thonplatte bringt. Im trocknen Zustande halten sich die Krystalle wochenlang farblos.

Die Substanz schmilzt bei 173—174° und ist fast unlöslich in Salzsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{36}H_{31}N_5$
C	81.48	81.05 pCt.
H	6.02	5.8 »

Die Substanz dürfte demnach Dihydroazophenin sein.

Spaltung des Azophenins mit Schwefelsäure.

1 Theil Azophenin wurde mit 100 Theilen Alkohol und 5 Theilen conc. Schwefelsäure (60° Baumé) übergossen und längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das Azophenin löst sich allmählich zu einer blaugefärbten Lösung. Nach einiger Zeit scheiden sich schöne flimmernde Nadeln aus mit blauem Reflex. Dieselben werden von den meisten Lösungsmitteln fast gar nicht aufgenommen, nur Anilin löst den Körper in der Wärme auf und hinterlässt nach dem Erkalten schöne silbergraue Blättchen mit röthlichem Reflex.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{19}N_3O_2$
C	74.9	75.6 pCt.
H	4.9	4.9 »
N	10.8	11.0 »

Der Körper löst sich in conc. Schwefelsäure mit schöner fuchsinähnlicher Farbe, er löst sich selbst nicht beim Kochen in Natronlauge, wohl aber mit grösster Leichtigkeit in alkoholischer Natronlauge mit rothgelber Farbe. Zinn und Salzsäure bilden ein schön krystallisirendes farbloses Reductionsproduct.

Als Nebenproduct bei der Spaltung mit conc. Schwefelsäure bilden sich ausser etwas harzigen Bestandtheilen hauptsächlich ein charakteristischer blauer Farbstoff und Anilin.

Die von dem beschriebenen Spaltungsproducte abfiltrirte blaue alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt, es scheidet sich dann das schwefelsaure Salz des Farbstoffes ab. Die Salze desselben sind

blau, die freie Base ist roth. Zum Nachweise des Anilins wurde das saure Filtrat des blauen Farbstoffes eingedampft, es schieden sich noch etwas flimmernde Kryställchen ab, die wahrscheinlich identisch sind mit dem oben beschriebenen Spaltungsproduct. Man filtrirte nun ab, machte alkalisch und destillirte das Anilin ab. Dasselbe wurde nach allen Regeln der Kunst nachgewiesen.

Sieht man von der Entstehung des blauen Farbstoffes ab, so wird also das Azophenin mit concentrirter Schwefelsäure in Anilin und in einen sauerstoffhaltigen Körper gespalten. Der Analyse gemäss geht der Process so vor sich, dass unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser 2 Anilinmoleküle gebildet werden und 2 Hydroxylgruppen in das Molekül eintreten:

$$C_{36}H_{29}N_5 + 2H_2O = C_{24}H_{19}N_3O_2 + 2C_6H_5NH_2.$$

Diese merkwürdige Reaction spricht sehr für die Auffassung des Azophenins als eines Chinonanilid-Abkömmlings.

Induline aus Nitrosodiphenylamin.

Da, wie oben nachgewiesen wurde, das Nitrosodiphenylamin an der Azopheninbildung betheiligt ist, und das Azophenin ein Zwischenproduct der Indulinbildung zu sein scheint, so ergeben sich für die Induline auch neue Anhaltspunkte. Aus Nitrosodiphenylamin und Anilin und salzsaurem Anilin werden in alkoholischer Lösung unter Druck bei 120° zwei Induline gebildet, eines dessen salzsaures Salz in Alkohol leichtlöslich und ein zweites dessen salzsaures Salz selbst in heissem Alkohol nur spurenweise löslich ist. Letzteres ist sehr schön blau, sein salzsaures Salz krystallisirt in bronceglänzenden Nädelchen, es ist offenbar identisch mit dem schönblauen Indulin, welches auch aus Azobenzol und salzsaurem Anilin beinahe ausschliesslich entsteht. Wir haben die Körper noch nicht genauer untersucht, werden dieses jedoch im nächsten Winter nachholen. Erhitzt man Nitrosodiphenylamin mit 4 Theilen Anilin und 1—2 Theilen salzsaurem Anilin, so entsteht bei 135—140° eine sehr ergiebige Indulinschmelze, es bildet sich sehr viel des blauen Indulins, während die rothstichigen Induline (Azodiphenylblau und Nigrosin) mehr zurücktreten. Erhitzt man endlich reines Azophenin mit gleichen Gewichtstheilen Anilin und Anilinsalz, so entsteht bei 140° fast nur schwerlösliches Indulin. Das Azophenin ist also ein Durchgangsproduct für das werthvolle blaustichige Indulin, während es noch nicht sicher ist, ob auch das Azodiphenylblau $C_{18}H_{15}N_3$ aus Azophenin entsteht.

Wir setzen unsere Versuche fort.

525. B. Philips: Ueber einige unsymmetrische secundäre Hydrazine der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. August.)

A. Michaelis[1]) hat früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Bromäthyl auf Natriumphenylhydrazin das unsymmetrische oder nach der Bezeichnung von Michaelis und Schmidt[2]) das α-Aethylphenylhydrazin entsteht. Die Leichtigkeit mit der sich diese Reaction vollzieht, machte es wahrscheinlich, dass sie auch zur Darstellung der noch nicht bekannten höheren Glieder der Reihe der secundären Hydrazine Anwendung finden könne, um so mehr als die Nitrosoverbindungen der entsprechenden secundären Aniline, die zur Darstellung dieser Verbindungen nach der Methode von Emil Fischer nöthig sind, nicht so leicht zugänglich sein dürften. In der That ist es mir vermittelst der genannten Reaction gelungen, eine Methode auszuarbeiten, nach welcher sich alle vom Phenylhydrazin ableitenden secundären Hydrazine leicht und in guter Ausbeute erhalten lassen.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5NaN.NH_2 + AkX = C_6H_5AkN.NH_2 + NaX,$$

wenn Ak ein Alkyl, X ein Halogen bedeutet.

Die Ausführung derselben ist im Allgemeinen folgende:

Das durch Erhitzen im Oelbad von Anilin und Phenylhydrazin möglichst befreite Natriumphenylhydrazin, wird nach dem völligen Erkalten in einer Reibschale unter ganz wasserfreiem Benzol möglichst fein gepulvert, mit mehr Benzol in einem Kolben gespült und die auf das Natrium berechnete Menge von Alkylbromid hinzugefügt. Man überlässt dann das Ganze am Rückflusskühler mehrere Stunden sich selbst, wobei sich unter Erwärmung die Reaction schon theilweise vollzieht, erhitzt dann zur Vollendung derselben noch einige Zeit auf dem Wasserbade und filtrirt vom ausgeschiedenen Bromnatrium. Da das Natriumphenylhydrazin niemals ganz frei von Anilin und Phenylhydrazin zu erhalten ist, so bildet sich neben dem α-Alkylphenylhydrazin stets etwas Alkylanilin und es ist auch in der rohen Base etwas Phenylhydrazin enthalten, wie sich aus dem Verhalten derselben zu concentrirter Salzsäure und zu Fehling's Lösung ergiebt. Zur Reinigung benutzte ich mit Vortheil die Eigenschaft der salzsauren Salze der Alkylphenylhydrazine in Benzol und in Aether leicht löslich zu sein, während die salzsauren Salze der secundären Aniline, sowie

[1]) Diese Berichte XIX, 2448.

[2]) Diese Berichte XX, 1713.

das salzsaure Phenylhydrazin in diesen Substanzen unlöslich sind. Diese Löslichkeit nimmt mit dem Kohlenstoffgehalt der Alkyle zu, so dass z. B. salzsaures α-Amylphenylhydrazin in Benzol sowie in Aether zerfliesslich, leicht löslich ist. Auf Grund dieses Verhaltens leitet man in die, wie oben angegeben, erhaltene, filtrirte Benzollösung trockene Salzsäure, so lange dieselbe noch aufgenommen wird, lässt kurze Zeit stehen und filtrirt vom ausgeschiedenen Niederschlag, der salzsaures Phenylhydrazin und salzsaures, secundäres Anilin enthält, ab. Beim Isopropylphenylhydrazin ist es nöthig, den Niederschlag wiederholt mit heissem Benzol auszuziehen, da das salzsaure Salz desselben in kaltem Benzol nicht so leicht löslich ist. Die Benzollösung wird dann abdestillirt, der Rückstand nachdem er krystallinisch geworden nochmals in Aether gelöst, filtrirt und der Aether durch Destillation entfernt. Zur Abscheidung der Base löst man das salzsaure Salz in Wasser und zersetzt die klare Lösung mit Alkali. Durch Ausschütteln mit Aether, Trocknen der erhaltenen Lösung mit Kali und Destillation im luftverdünnten Raum kann dann die reine Base leicht gewonnen werden.

Die so erhaltenen secundären Hydrazine sind frisch destillirt farblose Flüssigkeiten, die sich an der Luft bräunen, in concentrirter Salzsäure klar lösen und alle von Emil Fischer für das Methyl- und Aethylphenylhydrazin angegebenen charakteristischen Eigenschaften besitzen. Die Tetrazone, Sulfosemicarbazide, Acetylverbindungen lassen sich leicht erhalten und krystallisiren gut, während die Aceton- und Benzylidenverbindungen flüssig oder sehr schwer krystallisirbar sind.

Das α-Isopropylphenylhydrazin, $C_6H_5(C_3H_7)N.NH_2$, siedet unter 172 mm Druck bei 185°, bei gewöhnlichem Druck bei 233°, also nahezu bei derselben Temperatur wie das α-Aethylphenylhydrazin. Das salzsaure Salz krystallisirt gut, am besten aus heissem Benzol, und schmilzt bei 135°. Das Tetrazon bildet farblose Krystalle die bei 85° schmelzen, das Sulfosemicarbazid, $C_6H_5C_3H_7N.NH.CS.NHC_6H_5$, entsteht leicht durch Zusatz von Phenylsenföl zu einer alkoholischen Lösung der Base und krystallisirt aus heissem Alkohol in grossen gut ausgebildeten Krystallen, die bei 116° schmelzen. Das α-Isopropylacetylphenylhydrazin, $C_6H_5C_3H_7N.NH.COCH_3$, schmilzt bei 97°.

Das α-Isobutylphenylhydrazin, $C_6H_5(C_4H_9)N.NH_2$, siedet unter 179 mm Druck bei 193—195°, bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung und geringer Ammoniakentwicklung bei 240 bis 245°. Von den Salzen derselben krystallisirt am besten das saure Sulfat in perlmutterglänzenden Blättchen. Auch hier lassen sich leicht und schön krystallisirende Derivate erhalten.

Das α-Isoamylphenylhydrazin, $C_6H_5(C_5H_{11})N.NH_2$, das besonders leicht und in guter Ausbeute erhalten wird, siedet unter

57 mm Druck bei 210° unter gewöhnlichem Druck bei 260°. Es bräunt sich im verschlossenem Gefäss bei weitem nicht so schnell als die vorhin beschriebenen Hydrazine.

Das Benzylphenylhydrazin, $C_6H_5(C_7H_7)N \cdot NH_2$, das schon früher von O. Antrick[1]) aus Nitrosobenzylanilin, aber nicht im reinen Zustande erhalten wurde, bildet sich wie schon A. Michaelis[2]) angegeben leicht durch Einwirkung von Benzylchlorid auf das Natriumphenylhydrazin und wird vermittelst seines in kaltem Wasser schwer löslichen salzsauren Salzes rein erhalten. Es bildet eine dicke farblose Flüssigkeit, die sich auch im luftverdünntem Raum nicht unzersetzt destilliren lässt und in offnen Gefässen abgekühlt allmählich zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt, die bei 21° schmilzt. Dieselbe enthält 1 Molekül Wasser, wenigstens nach einer Stickstoffbestimmung zu schliessen (gef. N 12.64, ber. 12.9 pCt.). Die ganz wasserfreie Base erstarrt an trockner Luft nicht.

Das Benzylphenylhydrazin bildet schön krystallisirende Derivate. Die Acetylverbindung schmilzt bei 121°, das Tetrazon, durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Chloroformlösung der Base erhalten bei 109°. Mit Bittermandelöl verbindet sich die Base leicht zu dem sehr beständigen, in Nadeln krystallisirenden Benzylidenbenzylphenylhydrazin, $C_6H_5C_7H_7N \cdot N = CH \cdot C_6H_5$, das bei 109° schmilzt und in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist. Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, festzustellen, ob sich dieselbe Verbindung auch durch Einführung von Benzyl in das Benzylidenphenylhydrazin bilde. Denn wenn es auch sehr wahrscheinlich ist, dass bei der Einwirkung von Aldehyden auf Phenylhydrazin die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe ersetzt werden, so ist dies doch keineswegs sicher bewiesen[3]). Da nun in dem wie oben angegeben erhaltenen Benzylidenbenzylphenylhydrazin nur die genannten beiden Wasserstoffatome ersetzt sein können, so kann man vermittelst dieser Verbindung diesen Beweis führen, wenn es gelingt das noch am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom des Benzylidenphenylhydrazins durch Benzyl zu ersetzen, und die erhaltene Verbindung mit der aus Benzylphenylhydrazin dargestellten identisch ist. Durch directe Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzylidenphenylhydrazin gelingt die Benzylirung nicht, wohl aber wenn zunächst die Natrium- oder die Kaliumverbindung des letztern dargestellt wird. Diese wird leicht erhalten, wenn man Benzylidenphenylhydrazin in Benzol gelöst einige Stunden mit der berechneten Menge des feinzerschnittenen Alkali-

[1]) Ann. Chem. 227, 360.

[2]) Diese Berichte XIX, 2451.

[3]) Vergl. L. Knorr, Ann. Chem. 238, 150.

metalls behandelt und scheidet sich als gelbes Pulver aus [1]). Beim Zusatz von der auf Natrium berechneten Menge von Benzylchlorid bildet sich nach kurzem Kochen Chlornatrium und aus dem Filtrat krystallisirt beim Verdunsten das gesuchte Benzylidenbenzylphenylhydrazin aus, das sich in allen Eigenschaften mit dem aus α-Benzylphenylhydrazin dargestellten identisch erwies. Dadurch glaube ich den experimentellen Beweis dafür erbracht zu haben, dass dem Benzylidenphenylhydrazin die Constitution $C_6H_5NHN = CHC_6H_5$ und nicht

$$\begin{array}{c} C_6H_5N - NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH \, . \, C_6H_5 \end{array}$$

zukommt und also auch alle anderen Aldehydverbindungen des Phenylhydrazins entsprechend constituirt sind.

Die Arbeit wird fortgesetzt und später am anderen Ort mit den analytischen Belegen veröffentlicht werden.

Aachen, im August 1887.

---

526. A. Michaelis: Zur Kenntnis der Chloride des Tellurs.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule in Aachen.]

(Eingegangen am 13. August.)

In Folge meiner vor einiger Zeit mitgetheilten [2]) Beobachtungen über Tellurtetrachlorid habe ich auch das Tellurdichlorid etwas näher untersucht und einige noch nicht bekannte Eigenschaften dieser sowie der vorhin angeführten Verbindung festgestellt.

Tellurdichlorid, $TeCl_2$.

Diese Verbindung wird, wie bekannt, durch Destillation von Tellurtetrachlorid mit Tellur erhalten. Man erhitzt am zweckmässigsten Tellur in den früher beschriebenen Kölbchen im Chlorstrom bis zur völligen Ueberführung in Tetrachlorid, fügt eine der angewandten gleiche Menge von Tellur hinzu, erhitzt noch eine Zeit lang unter

---

[1]) Hierbei bildet sich auch ein von Fr. Schmidt gelegentlich der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kaliumbenzylidenphenylhydrazin beobachteter mit dem Benzylidenphenylhydrazin isomerer oder polymerer Körper, der vielleicht die Azoverbindung $C_6H_5N = NCH_2C_6H_5$ ist. Michaelis.

[2]) Diese Berichte XX, 1780.

Rückfluss und destillirt. Das Tellurdichlorid geht bei 324° ganz constant über und wird am besten durch nochmalige Destillation unter Zusatz von etwas Tellur völlig gereinigt. Eine Analyse desselben ergab: [1])

0.5751 g Chlortellur lieferten 0.8322 g Chlorsilber entspr. 0.20587 g Chlor gleich 35.79 pCt.

0.6460 g Chlortellur lieferten 0.4145 g Tellur entspr. 64.17 pCt.

	Berechnet		Gefunden
Te	127.70	64.35	64.17 pCt.
Cl_2	70.74	35.65	35.79 »
	198.44	100.00	99.96 pCt.

Das Tellurdichlorid ist ein schwarzer nicht deutlich krystallinischer Körper, der an der Luft sehr leicht feucht wird und sich wie bekannt mit Wasser, schneller mit Alkalien unter Bildung von telluriger Säure und Tellur zersetzt. Es schmilzt bei etwa 175° und siedet wie angegeben unzersetzt bei 324°. Die Dampfdichte desselben entspricht der Moleculargrösse $TeCl_2$, wie folgende Bestimmungen ergaben, die in derselben Weise wie bei Tellurtetrachlorid, und zwar im Schwefeldampf, ausgeführt wurden. Der zum Füllen des Apparates verwandte Stickstoff muss vermittelst glühenden Kupfers vollkommen von Sauerstoff befreit sein, und das Chlorid auch hier in enge mit Glasstöpsel versehene Wiegeröhrchen, destillirt werden, da es sich beim Einfüllen im festen Zustande stets etwas verändert.

0.0533 g Substanz verdrängten 6.75 ccm Stickgas von 24.5° und 755 mm Druck. Dichte = 6.9.

0.1652 g Substanz verdrängten 22.0 ccm Stickgas von 24.5° und 755 mm Druck. Dichte = 6.6.

0.0672 g Substanz verdrängten 8.3 ccm Stickgas von 24.5° und 755 mm Druck. Dichte = 7.0.

	Berechnet	Gefunden		
	für $TeCl_2$ = 198.44	I.	II.	III.
Dichte (Luft = 1)	6.89	6.9	6.6	7.0 pCt.

Bei der angewandten Temperatur (120° über dem Siedepunkt des Dichlorids) sind also nur Moleküle $TeCl_2$ vorhanden, auch liegt keinerlei Andeutung vor, dass der Dampf in niederer Temperatur aus Molekülen Te_2Cl_4 bestehe.

---

[1]) Zur Bestimmung des Chlors wurde das Dichlorid mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, bis nur noch fein vertheiltes Tellur zurückgeblieben, dann Silbernitrat und ein Ueberschuss von Salpetersäure hinzugefügt und erwärmt, wodurch sich das Tellur leicht auflöst. Das abgeschiedene Chlorsilber hält hartnäckig kleine Mengen von Tellurdioxyd zurück und wird am besten nach dem Schmelzen mit reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure quantitativ reducirt und nochmals gefällt. Die Tellurbestimmung macht keinerlei Schwierigkeit, wenn man genau nach H. Rose's Angaben verfährt.

Der Dampf des Tellurdichlorides besitzt eine ziemlich intensive, schmutzig rothe Farbe und zeigt wie schon von Gernez [1]) beobachtet wurde ein charakteristisches Absorptionsspectrum.

Da jedoch Gernez über die Lage der Streifen nichts näheres angiebt, so hatte Hr. Prof. Wüllner die Freundlichkeit, das Absorptionsspectrum etwas näher zu charakterisiren und, was hauptsächlich im vorliegenden Fall von Wichtigkeit war, das optische Verhalten der Dämpfe von Tellurdichlorid und Tellurtetrachlorid unter denselben Bedingungen zu vergleichen.

Das Absorptionsspectrum des Tellurdichlorides zeigt, wie schon Gernez fand, zahlreiche Linien im Orange und namentlich im Grün, beginnt aber schon im Roth. Es erstreckt sich bei Verwendung einer Dampfschicht von etwa 2 cm Dicke etwa von der Sonnenlinie C bis zu b. Eine ungefähre Bestimmung der Lage der Linien ergab bei einem Apparat, dessen Scala durch die beigefügten Fraunhofer'schen Linien charakterisirt ist:

Absorptionsstreifen		Fraunhofer's Linien.
—		C bei 50
59 68	schwach (im Roth)	—
74		—
78		—
81		—
90 99		D bei 99
111		—
121		—
124		—
134		—
145 bis 146 156 bis 158		E bei 159
167 bis 169 181		b bei 180

Der Dampf des Tellurdichlorides nimmt beim Erhitzen im offenen Röhrchen eine immer hellere Farbe an, wird zuletzt rein gelb und zeigt dann kein Absorptionsspectrum mehr. Es rührt dies nicht von einer Wirkung der Feuchtigkeit der Luft, sondern von deren Sauerstoffgehalt her, indem das Tellurdichlorid im Sauerstoffstrom erhitzt unter deutlich sichtbarer Feuererscheinung in Tellurtetrachlorid und

[1]) Compt. rend. 74, 1190.

Tellurdioxyd übergeht, die sich nach längerem Erhitzen zu Telluroxychlorid umzusetzen scheinen.

$$2\,TeCl_2 + O_2 = TeCl_4 + TeO_2$$
$$TeCl_4 + TeO_2 = 2\,TeOCl_2\,.$$

Das Tellurtetrachlorid lässt sich zum Theil von dem Tellurdioxyd abdestilliren und durch nochmalige Destillation ganz rein erhalten. Das Tellurdioxyd scheidet sich zuerst fest ab und löst sich nur ganz allmählich in dem geschmolzenen Tetrachlorid auf. Bei der nachfolgenden Destillation geht erst etwas Tetrachlorid, dann über 440⁰ eine farblose, chlorhaltige, krystallinische Masse über, die an der Luft zerfliesst und das Oxychlorid, $TeOCl_2$, zu sein scheint, während im Kölbchen etwas Tellurdioxyd zurückbleibt[1]).

Tellurtetrachlorid, $TeCl_4$.

Das Tetrachlorid bildet, wie schon angegeben, eine farblose, oder schwach gelbgefärbte krystallinische Masse, die bei 380⁰ siedet und bei 214⁰ schmilzt. Der Dampf desselben ist rein gelb und zeigt, wie Hr. Professor Wüllner die Freundlichkeit hatte zu constatiren, unter denselben Bedingungen, unter denen das Tellurdichlorid ein ausgezeichnetes Absorptionsspectrum giebt, keine Spur von Absorption. Diese Thatsache bestätigt in willkommener Weise das Ergebniss der Dampfdichtebestimmung; denn würde der Dampf des Tetrachlorides in Tellurdichlorid und freies Chlor zerfallen, so müssten auch die Absorptionsstreifen des Dichlorides auftreten.

In meiner ersten Mittheilung habe ich angeführt, dass das Selentetrachlorid nach einer Angabe von Clausnitzer nicht unzersetzt flüchtig sei, sondern schon bei 218⁰ nur die Hälfte der ihm nach der Formel $SeCl_4$ zukommenden Dichte zeige. Ich hatte dabei eine spätere Angabe von Evans und Ramsay[2]) übersehen, wonach das Selentetrachlorid bei 180⁰ die richtige Dampfdichte (für $H = 1$ gef. 110.25, ber. 110.2 pCt.) zeigt und sich erst über 200⁰ zu dissociiren beginnt, so dass bei 288⁰ die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, die Dissociationstemperatur, liegt. Das Selentetrachlorid steht also, wie zu erwarten, auch bezüglich seiner Beständigkeit in der Mitte zwischen

---

[1]) Nach Ditte (Compt. rend. 83, 56 und 223) erhält man durch Erhitzen von TeO_2, $2\,HCl$ unter Wasseraustritt ein Oxychlorid $TeOCl_2$, das beim Destilliren Tellurtetrachlorid und Tellurdioxyd giebt. Es sieht so aus, als ob bei längerem Erhitzen von Tellurtetrachlorid und TeO_2 auf mässig hohe Temperaturen ein Oxychlorid entstehe, das bei höherer Temperatur, resp. der Destillation zum Theil zerfällt. Da mir dieser Gegenstand jedoch ferner liegt, beabsichtige ich nicht denselben zu verfolgen.

[2]) Chem. Soc. Journ. 45, 62.

Schwefeltetrachlorid und Tellurtetrachlorid. Während das erstere nur in niederer Temperatur beständig ist, lässt sich das Selentetrachlorid bei nicht zu hoher Temperatur unzersetzt verdampfen und das Tellurtetrachlorid zeigt auch bei relativ hoher Temperatur noch die richtige Dampfdichte.

Die beiden im Dampfzustande beständigen Chloride des Tellurs sind ein prägnantes Beispiel für den Wechsel der Valenz eines Elementes, in Verbindung mit demselben anderen Element.

Auch bei dieser Untersuchung hatte ich mich der werthvollen Unterstützung des Hrn. Franz Schmidt zu erfreuen, dem ich dafür meinen besten Dank sage.

Aachen, im August 1887.

---

527. Georg Pulvermacher: Ueber Homo-*o*-phtalimid.

[Aus dem I. Berl. Univers.-Labor. No. DCLXXXV.]

(Eingegangen am 13. August.)

Durch die Einwirkung von Alkali und Jodmethyl auf Homophtalimid erhielt S. Gabriel[1]) Derivate dieses Körpers, welche an Stelle der Wasserstoffatome in der Seitenkette Methylgruppen enthielten, und zwar gelang es, nach Belieben 2 oder 3 Methylgruppen einzuführen, d. h. ein Dimethylhomophtalimid $C_9H_5(CH_3)_2NO_2$ resp. ein Trimethylhomophtalimid $C_9H_4(CH_3)_3NO_2$ darzustellen. Diese beiden Verbindungen lieferten durch Behandlung mit Salzsäure unter Druck das Anhydrid der α-Dimethylhomophtalsäure, welches bei der Destillation mit Natronkalk Isopropylbenzol gab.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. S. Gabriel habe ich die Einwirkung von Jodäthyl und von Benzylchlorid auf das Homophtalimid untersucht und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Diäthylhomo-*o*-phtalimid, $C_9H_5(C_2H_5)_2NO_2$.

Zu einer Lösung von 5.3 g Natrium (2 Mol.) in 100 ccm Aethylalkohol werden 19 g feingepulvertes Homophtalimid (1 Mol.) und 150 ccm Wasser gegeben. Beim Erwärmen tritt völlige Lösung ein; man fügt nun 40 g Jodäthyl (2 Mol.) und darauf soviel Alkohol hinzu,

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2363; XX, 1198.

als zur Herstellung einer homogenen Lösung nöthig ist. Letztere wird am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction (ca. 1/2 Stunde) gekocht und dann der Alkohol verjagt. Den Rückstand versetzt man mit Wasser und filtrirt ab, nachdem die anfangs ölige Abscheidung zu einer gelben Krystallmasse erstarrt ist.

Aus wenig heissem Alkohol erhält man die neue Verbindung (15 g) in weissen Blättchen vom Schmp. 144°, welche sich in fixen Alkalien lösen.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	71.89	72.10	—	pCt.
H	6.91	7.10	—	»
N	6.45	—	6.84	»

Zur Darstellung von

Triäthylhomo-*o*-phtalimid, $C_9H_4(C_2H_5)_3NO_2$,

wird die Diäthylverbindung (1 Mol.) in alkoholischem Kali (1 Mol.) gelöst, Jodäthyl (1 Mol.) hinzugefügt, das Gemisch wie bei dem vorigen Versuche eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten und aus dem nunmehr neutral reagirenden Kolbeninhalt der Alkohol verdunstet. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein grün gefärbtes Oel ab, welches, mehrere Male der Destillation unterworfen, zwischen 308—309° (bei 761 mm Barometerstand) farblos übergeht und bald zu einer glänzend weissen, strahlig-krystallinischen Masse (60 pCt. Ausbeute) vom Schmp. 50° erstarrt. Von Krystallisationsversuchen musste Abstand genommen werden, da die Substanz in allen Lösungsmitteln zerfliesst. Nach dreimaliger Destillation gab der Körper bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	73.47	73.12	—	pCt.
H	7.75	7.86	—	»
N	5.71	—	5.99	»

Das Triäthylhomophtalimid ist in fixen Alkalien unlöslich; es kann auch aus dem sogleich zu besprechenden Homophtaläthylimid dargestellt werden, wodurch erwiesen ist, dass in der Triäthylverbindung eine Aethylgruppe am Stickstoff haftet.

Homo-*o*-phtaläthylimid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—CO\\CO—NC_2H_5\end{matrix}$.

Wird eine Lösung von Homophtalsäure in Aethylamin der Destillation unterworfen, so geht zunächst Wasser und überschüssiges Aethylamin und darnach ein gelblich grünes, krystallinisches Destillat

(90 pCt. Ausbeute) über, welches sich in siedendem Wasser löst und daraus beim Erkalten in Form schöner, gelblicher Nadeln krystallisirt. Dieselben sind in den üblichen Lösungsmitteln sowie in fixen Alkalien leicht löslich und schmelzen bei 105°.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	69.84	69.61	—	pCt.
H	5.82	5.96	—	»
N	7.41	—	7.55	»

Aethylirung des Homo-*o*-phtaläthylimids.

4 g Aethylimid wurden mit 2.5 g Kali (in Alkohol gelöst) und 6.9 g Jodäthyl am Rückflusskühler erhitzt und das Reactionsproduct in derselben Weise verarbeitet, wie es oben bei der Darstellung des Triäthylhomophtalimids angegeben worden ist.

Die Eigenschaften und Zusammensetzung der entstandenen neuen Verbindung erwiesen die Identität derselben mit dem aus dem Diäthylhomophtalimid erhaltenen Körper.

Diäthylhomo-*o*-phtalsäureanhydrid, $C_9H_4(C_2H_5)_2O_3$.

Das Diäthylhomophtalimid verhält sich gegen rauchende Salzsäure wie das von S. Gabriel erhaltene Dimethylhomophtalimid. Erhitzt man 5 g des Diäthylimids mit etwa 4 Theilen rauchender Salzsäure 4 Stunden hindurch auf 230°, so erhält man eine braune Krystallmasse. In der salzsauren Lösung liess sich Ammoniak nachweisen. Der braune Rückstand wurde in wenig heissem Alkohol gelöst, aus welchem sich beim Erkalten farblose Blättchen vom Schmp. 53° abschieden; dieselben waren stickstofffrei, lösten sich nur schwierig in Ammoniak, vollkommen jedoch in warmer Alkalilauge.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	71.56	71.27 pCt.
H	6.42	6.68 »

Baryumsalz, $C_9H_4(C_2H_5)_2O_4Ba$. Zur Darstellung des Baryumsalzes löst man das Säureanhydrid in kochendem Barytwasser, entfernt den überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in die warme Lösung, filtrirt und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Die beim Erkalten abgeschiedenen weissen, seideglänzenden Blättchen wurden über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet und zeigten bei der Analyse die oben gegebene Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
Ba	36.9	36.5 pCt.

Silbersalz, $C_9H_4(C_2H_5)_2O_4Ag_2$. Versetzt man die siedende Barytsalzlösung mit siedender Silbernitratlösung, so erhält man einen gelben pulverigen Niederschlag, welcher sich am Lichte allmählich bräunt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	48.00	47.79 pCt.

Diäthylhomo-*o*-phtalsäure, $C_9H_6(C_2H_5)_2O_4$.

Wenn man das Anhydrid in kochender Kalilauge löst und die Lösung nach dem Erkalten und Verdünnen mit Salzsäure übersättigt, so erhält man die freie Säure. Der weisse krystallinische Niederschlag vermehrt sich schnell beim Reiben mit einem Glasstab. Aus Alkohol schiesst die Verbindung in kleinen Krystallen vom Schmelzpunkt 148° an. Dieselben schmelzen unter Aufschäumen, erstarren beim Abkühlen und zeigen dann den Schmelzpunkt 53°, nämlich den des Säureanhydrids.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	66.10	66.14	66.07 pCt.
H	6.78	6.85	6.93 »

Die Verbindung löst sich mit Leichtigkeit in Ammoniak und in Alkalien.

Durch Digestion mit rauchender Salzsäure, 6 Stunden bei 240°, wird die Triäthylverbindung nur sehr unvollkommen in Aethylamin und das nämliche Diäthylhomophtalsäureanhydrid zerlegt.

Das Diäthylhomophtalsäureanhydrid liefert mit Natronkalk gemischt und dann über Kalk destillirt ein röthliches Oel, dessen bei 170—180° siedender Antheil den Analysen zufolge die Zusammensetzung $C_{11}H_{16}$ besitzt:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	89.19	88.67	89.21 pCt.
H	10.81	11.04	10.99 »

Die Siedetemperatur und die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffs lassen schliessen, dass derselbe mit dem von Lippmann und Luginin[1]) aus Benzylidenchlorid und Zinkäthyl dargestellten

Diäthyltoluol

(Amylbenzol; Siedepunkt 178°), $C_6H_5 . CH(C_2H_5)_2$

identisch ist.

---

[1]) Zeitschr. für Chemie 1867, 674.

Demnach kann man den vorstehend beschriebenen Körpern folgende Constitutionsformeln ertheilen:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_2 . CO \\ CO—NC_2H_5 \end{array} \right.,$$ Homo-*o*-phtaläthylimid. Schmp. 105°.

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C(C_2H_5)_2 . CO \\ CO———NH \end{array} \right.,$$ *α*-Diäthylhomo-*o*-phtalimid. Schmp. 144°.

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C(C_2H_5)_2 . CO \\ CO———NC_2H_5 \end{array} \right.,$$ *α*-Diäthylhomo-*o*-phtaläthylimid (Triäthylhomo-*o*-phtalimid). Schmp. 50°.

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C(C_2H_5)_2 . CO \\ CO———O \end{array} \right.,$$ *α*-Diäthylhomo-*o*-phtalsäureanhydrid. Schmp. 53°.

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C(C_2H_5)_2 . COOH \\ COOH \end{array} \right.,$$ *α*-Diäthylhomo-*o*-phtalsäure. Schmp. 148°.

$C_6H_5 . CH(C_2H_5)_2$, Diäthyltoluol.

Ohne Erfolg blieben die Versuche, nur ein Wasserstoffatom der Methylengruppe im Homophtalimid durch Aethyl zu ersetzen; brachte man nämlich ein äquimoleculares Gemisch von Imid und Kali mit Jodäthyl zusammen, so zeigte sich, wie in der Methylreihe, dass der eine Theil des Homophtalimids unangegriffen blieb, während der andre zweifach äthylirt wurde.

α-Dibenzylhomo-*o*-phtalimid, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C(C_7H_7)_2 . CO \\ CO———NH \end{array} \right.$

Eine Lösung von 1.8 g Natrium in 50 ccm Aethylalkohol wird mit 6 g Homophtalimid (1 Mol.) vermischt, darauf durch Zusatz von Wasser (ca. 60 ccm) eine klare Lösung hergestellt, und schliesslich 9.5 g Benzylchlorid und (zur Vermischung der Schichten) ca. 60 ccm Alkohol zugegeben.

Die nach etwa ½stündigem Kochen neutrale Mischung dampft man ein und fällt dann durch Wasserzusatz eine gelbgrüne Krystallmasse aus, welche nach dem Auswaschen und Trocknen (8.7 g) zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Die neue Verbindung, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 174°, lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{23}H_{19}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	80.94	80.91	—	pCt.
H	5.57	5.71	—	»
N	4.10	—	4.31	»

Das Dibenzylhomophtalimid ist in fixen Alkalien unlöslich, was besonders hervorgehoben zu werden verdient, da die Verbindung sich

durch dieses Verhalten von den entsprechenden Methyl- und Aethylkörpern unterscheidet. Trotzdem kommen dem Dibenzylimid insofern noch saure Eigenschaften zu, als es gelingt, durch weitere Behandlung mit Alkali und Benzylchlorid ein tribenzylirtes Product zu erzielen, von welchem weiter unten die Rede sein wird.

Es ist äusserst schwierig, den Dibenzylkörper in ähnlicher Weise zu spalten, wie es bei dem Diäthylimid gelungen war; selbst nach achtstündigem Erhitzen mit 4 Theilen rauchender Salzsäure auf 240° war nur eine sehr geringe Zersetzung zu bemerken. Eine Steigerung der Temperatur auf 300° hielten von vielen nur 2 Röhren aus.

Die aus diesen beiden Röhren stammenden, zur Trockne eingedampften salzsauren Lösungen entwickelten beim Versetzen mit Alkali Ammoniak; der wasserunlösliche Antheil des Reactionsproductes, eine braune harzige Masse, wurde mit verdünnter Natronlauge erwärmt; nach dem Abfiltriren von dem ungelösten Rückstand (unverändertes Dibenzylimid) und Uebersättigung des Filtrates mit Salzsäure, setzte sich ein pulverig-krystallinischer Niederschlag von gelber Farbe ab, welcher aus wenig heissem Alkokol in gelben Nadeln anschoss. Dieselben sind in Alkalien schwer, in Ammoniak gar nicht löslich, schmelzen bei 191° und enthalten keinen Stickstoff.

Die Elementaranalyse deutete auf die Formel $C_{23}H_{18}O_3$.

	Berechnet	Gefunden
C	80.70	80.87 pCt.
H	5.26	5.54 »

Die entstandene Verbindung scheint also

α-Dibenzylhomo-*o*-phtalsäureanhydrid, $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}C(C_7H_7)_2\,.\,CO\\ CO\text{———}O\end{array}\right.$

zu sein. Von der weiteren Untersuchung desselben musste Abstand genommen werden, da nicht genügend Material zur Verfügung stand.

Homo-*o*-phtalbenzylimid, $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CH_2\,.\,CO\\ CO\text{—}N(C_7H_7),\end{array}\right.$

wird durch Destillation von Homophtalsäure mit Benzylamin als ein grün gefärbtes Oel gewonnen, welches bald erstarrt und aus Alkohol in gelblich grünen, bei 127° schmelzenden und in Alkali löslichen Krystallen (84 pCt. der theoretischen Ausbeute) anschiesst:

	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	76.49	76.50	—	pCt.
H	5.18	5.34	—	»
N	5.58	—	5.77	»

Homophtalbenzylimid geht durch Kochen mit je 2 Molekülen Kali (in Alkohol) und Benzylchlorid in

a-Dibenzylhomo-*o*-phtalbenzylimid

(Tribenzylhomophtalimid), $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}C(C_7H_7)_2 . CO \\ CO\text{———}NC_7H_7\end{array}\right.$

über, welches aus Alkohol in gelblich weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 109° anschiesst (88 pCt. der theoretischen Ausbeute).

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	83.53	83.29	—	pCt.
H	5.80	5.97	—	»
N	3.25	—	3.51	»

Die nämliche Verbindung lässt sich auch aus dem Homophtalimid erhalten.

Das Tribenzylhomophtalimid wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure nicht merklich angegriffen.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid und von Benzaldehyd auf das Homophtaläthylimid.

Aehnlich dem Homophtalimid verhält sich das Aethylimid gegen Diazokörper und gegen Benzaldehyd.

Homo-*o*-phtaläthylimidazobenzol, $C_{11}H_{10}NO_2 . N_2C_6H_5$

fällt aus, wenn man eine Lösung von Diazobenzolchlorid mit einer alkalischen Lösung von Homophtaläthylimid vermischt; die gelbe Fällung wird aus kochendem Alkohol in gelben, bei 139° schmelzenden Nadeln erhalten.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	69.62	69.98	—	pCt.
H	5.12	5.54	—	»
N	14.34	—	14.42	»

Benzalhomo-*o*-phtaläthylimid, $C_6H_5 . CH : C_{11}H_9NO_2$

entsteht (neben Wasser), wenn man Aethylimid mit zwei Theilen Benzaldehyd circa 15 Minuten in einem Reagenzglase zum schwachen Sieden erhitzt. Die dunkelrothe Flüssigkeit wird durch Kochen mit Wasser von überschüssigem Benzaldehyd befreit. Das rückständige Oel erstarrt beim Erkalten; es ist leicht löslich in Alkohol und wird aus

wenig siedendem Eisessig in sternförmig gruppirten, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 97° gewonnen.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_2$	Gefunden I.	II.	
C	77.98	78.20	—	pCt.
H	5.42	5.54	—	»
N	5.05	—	5.31	»

---

528. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Homo-*o*-phtalimids und der Homologen des Isochinolins.

[Dritte Mittheilung.]

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I, No. DCLXXXVI.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Wie aus meinen früheren Mittheilungen [1]) und der vorangehenden Abhandlung des Hrn. Dr. G. Pulvermacher hervorgeht, lassen sich im Homo-*o*-phtalimid $C_6H_4\begin{cases}CH_2 . CO \\ CO . NH\end{cases}$ gleichzeitig beide Wasserstoffatome der Methylengruppe mit Leichtigkeit durch Alkoholradicale ersetzen. Dagegen gelang es nicht die Reaction so zu leiten, dass nur eines dieser beiden Wasserstoffatome durch Alkyl ersetzt wurde und also Körper von der Formel $C_6H_4\begin{cases}CHR . CO \\ CO . NH\end{cases}$ entstanden; derartige Verbindungen sind aber aus dem Grunde erstrebenswerth, weil man von ihnen ausgehend zu den Homologen des Isochinolins voraussichtlich gelangen wird, und zwar auf demselben Wege, welcher vom Homo-*o*-phtalimid zum Isochinolin [2]) geführt hat:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2 . CO \\ CO . NH\end{cases} - 2OH + Cl_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH : CCl \\ CCl : N\end{matrix} \quad \text{(Dichloriso-chinolin)}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CHR . CO \\ CO - NH\end{cases} - 2OH + Cl_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CR : CCl \\ CCl : N\end{matrix} \quad \text{(Alkyldichlor-isochinolin).}$$

In der Hoffnung, dass die Einführung nur eines Alkyls, welche bei dem Imid missglückt war, bei dem

Aether der Homo-*o*-phtalsäure, $C_6H_4\begin{cases}CH_2 . CO_2C_2H_5 \\ CO_2 . C_2H_5\end{cases}$

möglich sein werde, wurde letzterer dargestellt. Man gewinnt ihn,

---

1) Diese Berichte XIX, 2363; XX, 1198.

2) Gabriel, diese Berichte XIX, 1653, 2354.

indem man das betreffende Silbersalz und Jodäthyl unter Zusatz von Aether auf 100° erhitzt, oder indem man eine alkoholische Lösung der betreffenden Säure mit Chlorwasserstoff absättigt und über Nacht stehen lässt. Der Homophtaläther ist ein dickflüssiges, schwach aromatisch riechendes Oel, siedet bei 291.5°—292.5° und gab bei der Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4$	Gefunden
C	66.10	66.59 pCt.
H	6.78	6.90 »

Als man nunmehr eine alkoholische Lösung des Aethers (2.5 g) behufs Aethylirung mit einer alkoholischen Lösung von Natrium (0.25 g) vermischte und darnach mit Jodäthyl bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction digerirte, blieb der Aether unverändert; mithin sind gegen die Erwartung die betreffenden Methylenwasserstoffatome im Aether nicht so leicht beweglich, wie im Imid.

Ebenso erfolglos war der Versuch, aus dem α-Methylphtalid $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH(CH_3)\\CO\end{matrix}\right\}>O$ [1] zur α-Methylhomophtalsäure zu gelangen in analoger Weise, wie W. Wislicenus [2] aus Phtalid Homophtalsäure bereitete; schon der erste Schritt, die Addition von Kaliumcyanid an Methylphtalid, liess sich nicht bewerkstelligen.

Das erstrebte Ziel wurde schliesslich durch die im folgenden beschriebenen Versuche erreicht, bei denen das vor kurzem dargestellte *o*-Cyanbenzylcyanid [3] als Ausgangsmaterial diente.

Das *o*-Cyanbenzylcyanid $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2CN\\CN\end{matrix}$ lässt sich, wie ein Blick auf die Formel lehrt, als Homo-*o*-phtalonitril auffassen. Nachdem nun die vorangehend geschilderten Versuche sich mit dem Aether und Imid der Homophtalsäure beschäftigt, lag es nahe, auch das Nitril auf die Ersetzbarkeit seiner Methylenwasserstoffatome zu prüfen. Ein derartiges Experiment schien um so eher Erfolg zu versprechen, als aus Malonitril $CH_2(CN)_2$ [4] ferner aus dem Nitril der Benzoylessigsäure (= Cyanacetophenon $C_6H_5 . CO . CH_2CN$ [5]), sowie aus dem Cyanessig-

---

[1] Das α-Methylphtalid, d. i. das durch Behandeln von Acetophenon-*o*-carbonsäure mit Natriumamalgam entstehende Product (Gabriel und Michael, diese Berichte X, 2205), welches auch als inneres Anhydrid der Hydroacetophenoncarbonsäure bezeichnet wurde (ebend. XIV, 920), siedet bei 275—276° unter 0.759 m Druck.

[2] Diese Berichte XVIII, 172; XIX, Ref. 439.

[3] Gabriel und Otto, diese Berichte XX, 2224.

[4] Henry, diese Berichte XIX, Ref. 485.

[5] Haller, diese Berichte XX, Ref. 476.

ester, $CN . CH_2 . CO_2C_2H_5$[1]), Metallverbindungen nämlich $CAg_2(CN)_2$ resp. $C_6H_5 . CO . CHAg . CN$ resp. $CN . CHNa . CO_2C_2H_5$ gewonnen werden können.

Methylirung des o-Cyanbenzylcyanids (Homo-o-phtalonitrils).

Eine lauwarme Lösung von 5.7 g *o*-Cyanbenzylcyanid in 30 ccm absolutem Alkohol wird mit ca. 3 ccm Jodmethyl versetzt, und dann mit einer Lösung von 2.25 g Kali in etwa 20 ccm Alkohol allmählich vermischt, indem man die eintretende Erwärmung durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser mässigt. Darauf wird das Gemisch bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction einige Minuten am Rückflusskühler erwärmt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich ein braungelbes Oel abscheidet. Letzteres schüttelt man mit Aether aus, hebt die Aetherschicht ab, verjagt den Aether und destillirt das hinterbleibende Oel (5.5 g) wobei man ca. 4.2 g eines gelben, öligen Destillates erhält. Dasselbe scheidet beim Stehen allmählich grosse, wohlausgebildete Krystalle ab, welche bei 36—37° schmelzen, bei 284—286° destilliren und sich mit Wasserdampf nur sehr langsam übertreiben lassen. Der Körper löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroïn. Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{10}H_8N_2$
C	76.58	—	76.92 pCt.
H	5.51	—	5.13 »
N	—	17.55	17.95 »

Die Verbindung ist demnach aufzufassen als

α-Methylhomo-*o*-phtalonitril, $C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)CN\\CN\end{cases}$.

Die Krystalle des Körpers werden von Hrn. Dr. A. Fock wie folgt beschrieben:

»α-Methylhomo-*o*-phtalonitril krystallisirt asymmetrisch:

$$a : b : c = 0.9449 : 1 : 1.0809$$

A = 96° 34′	α = 97° 2′
B = 102° 59′	β = 103° 13′
C = 88° 45′	γ = 87° 11′

Beobachtete Formen:

a = (100), b = (010), c = (001), m = $(1\bar{1}0)$, q = (011), r = $(\bar{1}01)$.

---

[1]) Henry, diese Berichte XX, Ref. 477 und Haller, diese Berichte XX, Ref. 477.

Farblose Krystalle von 3—4 mm Grösse und sehr verschiedenem Aussehen. Meist kurz prismatisch nach der Vertikalaxe. Selten treten die angegebenen Formen sämmtlich an einem einzigen Krystall auf.

		Beobachtet	Berechnet
a : c	= 100 : 001	= 77° 1′	—
a : b	= 100 : 010	= 83° 26′	—
c : b	= 001 : 0$\bar{1}$0	= 88° 45′	—
m : b	= 1$\bar{1}$0 : 0$\bar{1}$0	= 50° 56′	—
q : b	= 011 : 010	= 43° 55′	—
m : c	= 1$\bar{1}$0 : 001	= 78° 51′	78° 59′
q : a	= 011 : 100	= 76° 13′	76° 7′
r : a	= $\bar{1}$01 : $\bar{1}$00	= 46° 20′	46° 27′
r : b	= $\bar{1}$01 : 0$\bar{1}$0	= 83° 16′	83° 27′
r : m	= $\bar{1}$01 : $\bar{1}$10	= 63° 5′	62° 50′

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Orthopinakoïd a (100).

Durch die Spaltungsfläche gesehen, tritt eine optische Axe am Rande des Gesichtsfeldes aus.«

Ehe man dazu überging, aus der vorliegenden Verbindung das gewünschte Methylhomophtalimid auf üblichem Wege darzustellen, nämlich durch Verseifen des Nitrils und Destillation der eventuell entstandenen Methylhomophtalsäure mit Ammoniak, wurden einige Beobachtungen an dem Homophtalonitril (*o*-Cyanbenzylcyanid) gemacht, welche den Weg wesentlich abkürzten und daher hier zunächst erwähnt werden mögen.

Verhalten des o-Cyanbenzylcyanids gegen Säuren.

Digerirt man das genannte Cyanid ¹/₄ Stunde bei 80° mit concentrirter Schwefelsäure und giesst die Lösung in Wasser, oder erhitzt man es 1 Stunde lang mit rauchender Salzsäure auf 100°, so erhält man Homo-*o*-phtalimid. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2CN\\CN\end{matrix}\right. + 2H_2O - NH_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2..COOH\\CN\end{matrix}\right.$$

$$= C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2.CO\\CO.NH\end{matrix}\right.$$

da das direct am Benzolring haftende CN Säuren gegenüber jedenfalls beständiger ist, als das CN der Gruppe CH_2 . CN, wie z. B. das Verhalten des *o*-Cyanbenzylamins zeigt, welches der Einwirkung der Salz-

säure selbst bei 200° widersteht [1]). Hat sich erst einmal die Nitrilsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2COOH\\CN\end{matrix}\right.$, gebildet, so ist ihre Umlagerung in Homophtalimid leicht begreiflich, wenn man bedenkt, dass sich auch *o*-Cyanbenzoësäure, sowie *o*-Cyanbenzylalkohol [2]) umlagern (und zwar zu Phtalimid resp. Phtalimidin); eine derartige Umlagerung zu imidartigen Körpern scheint jedoch nur einzutreten, wenn neben einer Hydroxyl-enthaltenden Seitenkette (nämlich CH_2OH im *o*-Cyanbenzylalkohol, $CO(OH)$ in der *o*-Cyanbenzoësäure, $CH_2.CO(OH)$ in der *o*-Cyanphenylessigsäure) ein direct am Benzolring haftendes Cyan vorhanden ist, denn die Benzylcyanid-*o*-carbonsäure [3]), $COOH.C_6H_4.CH_2CN$, lagert sich nicht um.

Das Verhalten des α-Methylhomophtalonitrils gegen Schwefelsäure ist nun demjenigen des Homophtalonitrils durchaus analog. Löst man nämlich 5 g der Methylverbindung in 15—20 ccm Vitriolöl, so steigt die Temperatur und erhebt sich, wenn das Gefäss auf das Wasserbad gestellt wird, weit über 100°; man lässt sie aber durch geeignete Kühlung nicht wesentlich über 120—130° gehen, giesst die Lösung, wenn sich keine Wärmesteigerung mehr bemerkbar macht (d. i. nach ca. 5 Minuten), in kaltes Wasser und erhält dabei eine sehr bald krystallinisch erstarrende Emulsion, welche nach dem Auswaschen aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Die neue Substanz stellt derbe, glänzende Säulchen dar, schmilzt bei 145°, lässt sich unzersetzt destilliren und ist den Analysen zufolge das gesuchte

α-Methylhomo-*o*-phtalimid, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH(CH_3)CO\\CO\text{———}NH.\end{matrix}\right.$

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	68.57	68.05	—	pCt.
H	5.14	5.38	—	»
N	8.00	—	8.22	»

Die Verbindung löst sich, wie zu erwarten war, in fixen Alkalien (weniger in Ammoniak) und zwar mit gelber Farbe; die Lösung in verdünnter Lauge giebt auf Zusatz von concentrirter Kalilauge eine gelbe, pulvrige Fällung des Kaliumsalzes. In alkoholisch-wässriger Lösung geht die Methylverbindung durch Digestion mit 2 Molekülen Kali und Jodmethyl in das früher [4]) beschriebene Trimethylhomophtalimid, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)_2.CO\\CO\text{———}N.CH_3\end{matrix}\right.$, vom Schmelzpunkt 102 bis 103° über.

---

[1]) Gabriel, diese Berichte XX, 2231 f. [2]) l. c. 2233.

[3]) Wislicenus, diese Berichte XVIII, 172.

[4]) Ebend. XX, 1202.

Verhalten des α-Methylhomo-o-phtalimids gegen Salzsäure.

Digerirt man das genannte Imid mit 4—5 Theilen rauchender Salzsäure zwei Stunden bei 190—200°, so besteht der Rohrinhalt aus einer von farblosen Krystallen durchsetzten Flüssigkeit. Selbige wird mit Wasser verdünnt, aufgekocht und heiss von geringen Mengen Harz abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein farbloses Krystallpulver aus, welches bei 146—147° schmilzt, stickstofffrei ist, sich in Ammoniak und Alkalien löst und der Analyse zufolge aus

α-Methylhomo-o-phtalsäure, $C_6H_4\begin{cases}CH.(CH_3)CO_2H\\CO_2H\end{cases}$
(Hydratropa-o-carbonsäure),

besteht. Die Analyse ergab nämlich:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$
C	61.93	61.86 pCt.
H	5.39	5.16 »

Sättigt man eine heisse, wässerige Lösung der Säure mit Baryumcarbonat ab und fügt zu der filtrirten Flüssigkeit Silbernitratlösung, so fällt ein flockiges, beim Kochen krystallinisch-pulverig werdendes Silbersalz von der Formel $C_{10}H_8Ag_2O_4$ aus:

	Berechnet	Gefunden
Ag	52.94	52.40 pCt.

α-Methylhomo-o-phtalimid und Phosphoroxychlorid.

α-Methylhomo-o-phtalimid (5 g) und Phosphoroxychlorid (15 ccm) wirken, wie vorausgesetzt, auf einander ein, wenn man sie 4 Stunden auf 190—200° erhitzt. Der wenig gefärbte, flüssige Rohrinhalt wird auf dem Wasserbade von überschüssigem Phosphoroxychlorid befreit, der Rückstand mit Wasser aufgekocht und die ungelöste, bräunliche Krystallmasse mit stark verdünnter Natronlauge ausgekocht. Dabei bleibt am Boden des Kolbens eine in der Hitze völlig flüssige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Materie (1.7 g) zurück, welche man abfiltrirt (Filtrat A), trocknet, destillirt und aus einer kleinen Menge siedenden Alkohols umkrystallisirt; man gewinnt auf diese Weise lange, flache Nadeln, welche bei 101—102° schmelzen und beim Erwärmen dem Dichlorisochinolin ähnlich riechen; sie sind der Chlorbestimmung zufolge

(4, 3, 1)-Methyldichlorisochinolin, $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3):CCl\\CCl{=\!=\!=}N\end{cases}$.

	Ber. für $C_{10}H_7Cl_2N$	Gefunden
Cl	33.49	33.50 pCt.

Aus dem alkalischen Filtrat (A) fällt beim Uebersättigen mit Salzsäure ein voluminöser, weisser Niederschlag (2 g), welcher aus Eisessig in Nadeln anschiesst. Letztere schmelzen bei 224° unter

Schäumen und vorangehender Sinterung und lösen sich in verdünnter Natronlauge zu einer gelben Flüssigkeit, welche auf Zusatz von mehr Alkali Krystallschuppen eines Salzes ausfallen lässt. Die Verbindung zeigt also ähnliches Verhalten, wie das bei der Darstellung des Dichlorisochinolins gleichfalls als Nebenproduct auftretende (1. 3)-Chloroxyisochinolin[1]), und kann im Hinblick darauf und auf die folgende Chlorbestimmung:

	Ber. für $C_{10}H_8ClON$	Gefunden
Cl	18.35	18.31 pCt.

bezeichnet werden als (4, 1, 3) Methylchloroxyisochinolin.

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}C(CH_3):C(OH)\\ CCl=\!=\!=\!=N\end{array}\right. \quad \text{oder} \quad C_6H_4\left\{\begin{array}{l}C(CH_3)H.CO\\ CCl=\!=\!=\!=N\end{array}\right.$$

Die Aethylirung des Homo-o-phtalonitrils

vollzieht sich ebenso leicht wie die Methylirung. Man bringt zu dem Ende 5 g *o*-Cyanbenzylcyanid in 25 ccm lauwarmem Alkohol mit einer Lösung von 0.85 g Natrium in 25 ccm Alkohol zusammen, fügt 3.5 ccm Jodäthyl allmählich hinzu, erwärmt bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und behandelt das Product wie bei der Methylirung angegeben. Es resultiren ca. 3.5 g eines bei 293—295° destillirenden, gelben Oeles, welches allmählich zu kurzen, derben Prismen vom Schmelzpunkt 39—40° erstarrt, und seiner Bildung sowie seinem Verhalten nach als

α-Aethylhomo-*o*-phtalonitril, $CN.C_6H_4.CH(C_2H_5)CN$,

anzusprechen ist. Löst man nämlich die Verbindung in Vitriolöl (3 ccm auf 1 g) und giesst die Lösung nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade in kaltes Wasser, so entsteht ein öliges, allmählich erstarrendes Gerinnsel, welches man mit Aether aufnimmt und nach dem Verjagen des Aethers destillirt. Das zähflüssige Destillat erstarrt nach und nach, löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln und schiesst aus seiner Lösung in wenig heissem Schwefelkohlenstoff in farblosen, bei 97—99° schmelzenden Nädelchen an, deren Analysen ergaben:

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	69.84	69.42	—	pCt.
H	5.82	6.06	—	»
N	7.41	—	7.58	»

Die Verbindung löst sich in verdünnten fixen Alkalien mit gelber Farbe und wird aus solcher Lösung durch concentrirte Kalilauge als

[1]) Diese Berichte XIX, 2355.

gelbes, pulveriges Kalisalz gefällt, zeigt also das gleiche Verhalten wie die entsprechende Methylverbindung, ist mithin zu bezeichnen als

$$\alpha\text{-Aethylhomo-}o\text{-phtalimid, } C_6H_4\begin{cases} CH(C_2H_5)CO \\ CO \text{———} NH \end{cases}.$$

Der Aethylkörper wird sich voraussichtlich durch Phosphoroxychlorid überführen lassen in (4, 3, 1)-Aethyldichlorisochinolin,

$$C_6H_4\begin{cases} C(C_2H_5):CCl \\ CCl \text{====} N \end{cases},$$

eine Verbindung, die in dem aus α-Dimethylhomophtalimid und Phosphoroxychlorid erhaltenen Producte $C_{11}H_9NCl_2$ [1]) vielleicht bereits vorliegt und jedenfalls für die Beurtheilung der Constitution des letzteren von Bedeutung ist.

Hrn. Stud. Bruno Weise sage ich für seine Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank.

---

529. Constantin Schestopal: Ein Tetramethyldichinolylin aus Benzidin.

[Mittheilung aus dem Chem. Univ.-Laborat. in Rostock.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die von C. Engler und P. Riehm [2]) ausgeführte Methode der Darstellung eines Dimethylchinolins aus Anilin und Aceton lässt vermuthen, dass man zu einem Tetramethyldichinolylin gelangt, wenn man statt des Anilins Benzidin anwendet, da das letztere als ein Dianilin zu betrachten ist.

Lässt man auf je 1 Molekül Benzidin, welches mit der dreifachen Menge concentrirter Salzsäure versetzt ist, etwas mehr als 4 Moleküle Aceton in zugeschmolzenen Röhren 2 Tage bei 180° C. einwirken, so scheiden sich in der That beim Erkalten der Röhre beträchtliche Mengen des salzsauren Salzes in feinen Nädelchen aus. Beim Oeffnen der Röhre ergab sich ein grosser Druck und das ausströmende Gas brannte mit einer etwas grün gesäumten Flamme (von der Salzsäure herrührend) und bestand fast aus reinem Sumpfgas. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser ausgekocht und mit concentrirter Salzsäure versetzt. Es schieden sich gleich schwach gefärbte Nädelchen des salzsauren

---

[1]) Gabriel, diese Berichte XX, 1205.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2245.

Salzes aus, die auf einem Filter mit Alkohol gewaschen blendendweiss wurden. Beim Zusatz von Natronlauge zur wässrigen Lösung dieses Salzes schied sich die Base (das Tetramethyldichinolylin) direct krystallinisch aus. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man sie in prächtigen perlmutterglänzenden weissen Blättchen, die einen Schmelzpunkt von 232° C. (uncorr.) zeigen, sich weder in kaltem, noch in heissem Wasser lösen, dagegen leicht in Alkohol und schwer in Aether.

Diese Base wurde auch von mir nach der von C. Beyer[1]) für das Dimethylchinolin ausgeführten Methode dargestellt. Ich leitete in ein Gemisch gleicher Molekularmengen von Aceton und Paraldehyd trockenes Salzsäuregas unter Abkühlung bis zur Sättigung ein und liess das Gemisch einen Tag stehen. Dann gab ich etwas mehr als die berechnete Menge des Gemisches zu dem mit der zweifachen Menge concentrirter Salzsäure versetzten Benzidin hinzu und erhitzte auf einem Wasserbade am Rückflusskühler. Die Reaction tritt beim Anfang des Kochens sehr heftig ein, wobei neben Salzsäuregas Methylchlorid zu bemerken war, dagegen keine Spur von Wasserstoff. Nach fünfstündigem Kochen war die Reaction zu Ende. Beim Erkalten erstarrte alles zu einem gelben Krystallbrei, welcher dann, wie oben erwähnt, verarbeitet wird. Die Ausbeute an Base war eine viel bessere, als bei der ersten Methode; sie betrug etwa 30 pCt. des angewandten Benzidins.

Das salzsaure Salz des Tetramethylchinolylins ($C_{22}H_{20}N_2 . 2HCl$) ist leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol und krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in weissen glänzenden Nadeln Eine Chlorbestimmung der bei 100—105° C. getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

Ber. für ($C_{22}H_{20}N_2 . 2HCl$)		Gefunden
Cl	18.44	18.59 pCt.

Das schwefelsaure Salz ($C_{22}H_{20}N_2 . H_2SO_4$). Es wird erhalten durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der alkoholischen Lösung der Base und krystallisirt aus Wasser in weissen Nädelchen, aus heissem Alkohol in grossen rhombischen Prismen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Die wässrige Lösung zeigt eine stark blaue Fluorescenz. Eine Schwefelsäurebestimmung der bei 110° getrockneten Substanz gab folgendes:

Ber. für ($C_{22}H_{20}N_2 . H_2SO_4$)		Gefunden
SO_4	30.97	31.08 pCt.

Das Bichromat ($C_{22}H_{20}N_2 . H_2Cr_2O_7$). Wird eine schwefelsaure Lösung der Base mit einer Lösung von Kaliumbichromat ver-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 31, 48.

setzt, so scheidet sich das Bichromat krystallinisch aus. Aus heissem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, krystallisirt es in feinen orangegelben Nädelchen, die sich beim Aufbewahren am Licht bräunlich färben.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

	Ber. für $(C_{22}H_{20}N_2 . H_2Cr_2O_7)$	Gefunden
C	49.81	49.58 pCt.
H	4.15	4.43 »
N	5.28	5.52 »

Das Platindoppelsalz $(C_{22}H_{20}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4)$. Man gewinnt es durch Fällen einer salzsauren Lösung der Base mit Platinchloridlösung. Das in kaltem Wasser schwer lösliche Platindoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser in rothgelblichen flachen Nadeln. Eine Platinbestimmung wurde von dem bei 110° C. getrockneten Salze ausgeführt.

	Ber. für $(C_{22}H_{20}N_2 . HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	19.07	18.89 pCt.

Das Pikrat entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer solchen von Pikrinsäure. Es ist in Wasser unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol; in heissem löst es sich sehr schwierig.

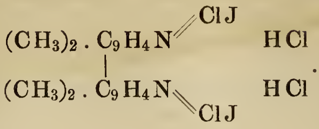
Das Jodmethylat $C_{22}H_{20}N_2 . (CH_3J)_2$. Als eine di-tertiäre Base verbindet sich sehr leicht das Tetramethylchinolylin mit 2 Molekülen Alkylhaloiden. Wird die Base mit der berechneten Menge Jodmethyl in einer methylalkoholischen Lösung längere Zeit gekocht und dann etwas stehen gelassen, so scheiden sich gelbe Nadeln des Jodmethylats aus. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; in Aether unlöslich. Bei 270° C. fängt es unter Zersetzung an zu schmelzen. Eine Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{22}H_{20}N_2(CH_3J)_2$	Gefunden
J	44.11	43.98 pCt.

Das Jodäthylat $C_{22}H_{20}N_2(C_2H_5J)_2$. Kocht man eine alkoholische Lösung des Tetramethyldichinolylins mit Aethyljodid etwa eine Stunde am aufsteigenden Kühler, so scheiden sich nach dem Erkalten des Reactionsproductes grosse, strohgelbgefärbte flache Nadeln aus, die leicht löslich in Alkohol sind, schwerer in Wasser und ganz unlöslich in Aether. Es schmilzt unter Zersetzung bei 158° C.

	Ber. für $C_{22}H_{20}N_2(C_2H_5J)_2$	Gefunden
J	40.51	40.62 pCt.

Tetramethyldichinolylinchlorjod (salzsaures),



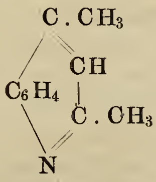
Nach einer allgemeinen von Dittmar[1]) gefundenen Methode erhält man diese Verbindung durch Fällen einer wässerigen Lösung vom salzsauren Tetramethyldichinolylin mit einer Chlorjodlösung. Es sind feine, fleischfarbige Nädelchen, welche, in Ammoniak gebracht, sich schwärzen und scheinbar zersetzen.

Bemerkenswerth ist das Verhalten von Brom zu dem Tetramethyldichinolylin. Bringt man zu einer alkoholischen Lösung des letzteren langsam Brom hinzu, so scheidet sich anfangs ein braungelber Körper aus, welcher beim weiteren Zusatz von Brom hellgelb wird. Beim Kochen dieses Körpers, welcher wahrscheinlich ein Bromadditionsproduct des Tetramethyldichinolylins ist, mit Wasser, resultirt eine ganz weisse, flockige Substanz.

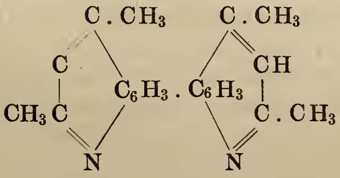
Lässt man Benzaldehyd auf das Tetramethyldichinolylin bei Gegenwart von Chlorzink in einem zugeschmolzenen Rohr bei 180° C. 4—5 Stunden einwirken, so entsteht eine hellgrüne Schmelze, die mit Alkohol ausgekocht, in grossen, intensiv gelben Nadeln krystallisirt. Diese Verbindung ist von mir bis jetzt noch nicht näher untersucht worden.

Die Analogie der Darstellung des Tetramethyldichinolylins aus Benzidin und Aceton (Aceton und Aldehyd) mit der des α-γ-Dimethylchinolins aus Anilin, Aceton oder Aceton und Aldehyd lässt auf eine analoge Constitution des Tetramethyldichinolylins und des α-γ-Dimethylchinolins schliessen. Es ist also anzunehmen, dass im Tetramethyldichinolylin die 4 Methylgruppen sich in den α-γ-Stellungen der beiden Pyridinkerne befinden:

α-γ-Dimethylchinolin:



Tetramethyldichinolylin:



[1]) Diese Berichte XVIII, 1612.

Der Verlauf der Reaction ist in folgenden Gleichungen auszudrücken:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix} + 4CO(CH_3)_2 = C_{22}H_{20}N_2 + 4H_2O + 2CH_4.$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix} + 2(CO[CH_3]_2 + CH_3 \,.\, COH) = C_{22}H_{20}N_2 + 4H_2O + 2H_2.$$

Ich möchte noch kurz erwähnen, dass C. Engler und ich seiner Zeit mitgetheilt haben[1]), dass es uns gelungen war, bei der Einwirkung von Azobenzol, Chlorzink und Aceton bei einer Temperatur von 150° C. grössere Quantitäten von Benzidin zu erhalten. Hätten wir die Temperatur bis auf 180° gesteigert, würde wahrscheinlich das Aceton auf das entstehende Benzidin weiter gewirkt haben, und das Tetramethydichinolylin würde direct aus Azobenzol entstanden sein. Es ist auch höchst wahrscheinlich, dass ein Gemisch von Aceton und Aldehyd auch auf Azobenzol bei Gegenwart von Chlorzink in dieser Richtung einwirkt und auch das Tetramethyldichinolylin entsteht.

---

530. William J. Comstock und Wilhelm Koenigs: Additionsproducte von China-Alkaloïden.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. August.)

Aus dem Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ und dem Cinchen $C_{19}H_{22}N_2$ haben wir vor einiger Zeit[2]) durch Anlagerung von Brom bei gewöhnlicher Temperatur zwei bromhaltige Basen erhalten: das Cinchonindibromid $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$ und das Cinchendibromid $C_{19}H_{20}Br_2N_2$. Dieselben spalteten beim Kochen mit alkoholischem Kali zwei Moleküle Bromwasserstoff ab und verwandelten sich in die bromfreien Basen, das Dehydrocinchonin $C_{19}H_{20}N_{20}$ und das Dehydrocinchen $C_{19}H_{18}N_2$.

Bei Darstellung grösserer Mengen von Cinchendibromid beobachteten wir jetzt, dass sich ausser der früher beschriebenen Substanz, welche wir als α-Cinchendibromid bezeichnen wollen, eine mit der-

---

[1]) C. Engler und Constantin Schestopal, diese Berichte XX, 482.

[2]) Diese Berichte XIX, 2853.

selben isomere »β«-Verbindung bildet, welche beim Kochen mit alkoholischem Kali ebenfalls Dehydrocinchen liefert.

Ebenso leicht wie das Cinchen addirt auch das Chinen $C_{20}H_{22}N_2O$ zwei Atome Brom und das so entstehende Chinendibromid $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$ lässt sich dann durch Entziehung zweier Moleküle Bromwasserstoff in eine Base $C_{20}H_{20}N_2O$ überführen, das »Dehydrochinen«, welches dem analog entstehenden Dehydrocinchen entspricht.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Cinchonin, das Cinchen und das Chinen Brom addiren, veranlasste uns, das Verhalten der Chinaalkaloïde gegen starke Halogenwasserstoffsäuren einer erneuten Prüfung zu unterwerfen. Bekanntlich haben schon Zorn, Skraup und Hesse durch Erhitzen jener Pflanzenbasen mit höchst concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure halogenhaltige Basen gewonnen, welche von jedem der drei genannten Forscher in anderer Weise interpretirt wurden.

Zorn[1]) erhitzte die salzsauren Salze der Chinaalkaloïde mit bei —17° gesättigter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 140—150° und erhielt so die zweifach salzsauren Salze chlorhaltiger Basen des sogenannten Chlorochinids, Chlorocinchonids etc. Er fand, dass die freien Basen die Elemente von einem Molekül Salzsäure mehr enthalten als die ursprünglichen Alkaloïde und dass in denselben das Chlor ausserordentlich fest gebunden ist.

Hesse[2]) fasste diese chlorhaltigen Basen, abweichend von Zorn, als Chlorwasserstoff-Additions-Product auf. Später[3]) wies Hesse dann nach, dass durch die Einwirkung verdünnter Salzsäure (spec. Gew. 1.125) bei 140—150° die China-Alkaloïde verändert werden ohne Salzsäure aufzunehmen, indem Chinin und Conchinin ein Molekül Chlormethyl abspalten, während Cinchonin und Cinchonidin in isomere Basen verwandelt werden; dass ferner die so resultirenden »Apobasen« beim Erhitzen mit hoch concentrirter Salzsäure auf 140—150° in die von Zorn beschriebenen Verbindungen übergehen. Diese letzteren muss man also, in Uebereinstimmung mit Hesse als Halogenwasserstoff-Additions-Producte des Apochinins, Apocinchonins etc. ansprechen.

Wir beobachteten nun, dass Chinin, Cinchonin, Cinchen und Dehydrocinchonin sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht mit bei —17° gesättigten Halogenwasserstoffsäuren zu zweifach sauren Salzen halogenhaltiger Basen vereinigen, welche letztere aus den ursprünglichen Basen durch Addition von einem Molekül Halogen-

---

[1]) Zorn, Journ. f. pr. Chemie (N. F.) Bd. VIII, S. 279.

[2]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. 174, S. 340.

[3]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. 205, S. 314.

wasserstoffsäure entstanden sind und welche durchaus analog sind den von uns dargestellten Dibromiden des Cinchonins, Cinchens und Chinens. Beim Kochen mit stark verdünnter Salpetersäure und salpetersaurem Silber scheidet sich allmählich Halogensilber ab. Alkoholisches Kali entzieht den Additionsproducten bei längerem Kochen wieder ein Molekül Halogenwasserstoff; aus Hydrochlorchinin wurde dabei Chinin regenerirt, aus Hydrochlor- und Hydrobromcinchonin bildete sich neben Cinchonin eine schön krystallisirte isomere Base, welche wir als Isocinchonin bezeichnen wollen.

Da die von uns erhaltenen halogenhaltigen Basen sich bei niedriger Temperatur bilden, so scheint es gerechtfertigt, dieselben als die Halogen-Wasserstoff-Additionsproducte der ursprünglichen, noch nicht umgelagerten Basen aufzufassen und dieselben daher als Hydrochlorchinin, Hydrobromcinchonin etc. zu benennen. Sie zeigen in ihrem Verhalten manche Abweichungen von den Angaben, welche Zorn und Hesse über die halogenhaltigen Basen gleicher Zusammensetzung, z. B. das Hydrochlorapocinchonin (Chlorcinchonid) mitgetheilt haben. Es ist dies nicht auffallend, da ja nach Hesse bei höherer Temperatur (140 — 150°) die Addition der Halogenwasserstoffsäure von einer Umlagerung und beim Chinin und Conchinin ausserdem noch von einer Abspaltung von Halogenmethyl begleitet ist.

β-Cinchendibromid.

Lässt man in der früher von uns angegebenen [1]) Weise Brom in Chloroformlösung auf Cinchen einwirken, so bildet sich in etwa gleicher Menge neben dem früher beschriebenen (α)- Cinchendibromid vom Schmelzpunkt 113° ein Isomeres (β) vom Schmelzpunkt 133 — 134°; die beiden Basen lassen sich durch die ungleiche Löslichkeit ihrer bromwasserstoffsauren Salze trennen. Während das α-Salz sich aus der Lösung in verdünnter, heisser Bromwasserstoffsäure beim Erkalten in concentrisch gruppirten Nadeln grösstentheils abscheidet, bleibt das β-Salz in der Mutterlauge und fällt beim Einengen körnig krystallinisch aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Bromwasserstoffsäure lassen sich beide Salze rein gewinnen.

Das durch Natronlauge in Freiheit gesetzte, zuerst aus Aether und darauf zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte β-Cinchendibromid schmolz bei 133—134°. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{20}Br_2N_2$.
C	52.29	52.29
H	4.91	4.59
Br	36.74	36.67

[1]) Diese Berichte XIX, 2859.

Hr. Dr. Muthmann hatte die Güte, Krystalle von α- und β-Cinchendibromid, welche durch Verdunsten einer ätherischen Lösung erhalten worden waren, zu messen und zu vergleichen. Er theilt uns darüber das Folgende mit:

α-Cinchendibromid: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 0.95699:1:0.86861$$
$$\beta = 65^0\ 52'$$

Beobachtete Flächen:

$$a = (100) = \infty P \infty;\ m = (110) = \infty P;\ q = (011) = P \infty;$$
$$o = (\bar{1}11) = + P.$$

Auffallend hemimorph in der Richtung der C-Axe; gewöhnlich ist auf der einen Seite nur das Prisma, auf der anderen nur das Klinodoma und die Hemipyramide ausgebildet; Andeutungen der beiden anderen Flächen derselben Form wurden selten beobachtet. Das Pinakoïd herrscht vor; die Krystalle bilden daher dreieckige Tafeln.

	Gemessen	Berechnet
(100):(110)	41° 8′	—
(100):(011)	71° 19′	—
(011):(110)	49° 28′	—
(011):($\bar{1}$11)	41° 30′	41° 6′
(011):(0$\bar{1}$1)	76° 6′	76° 48′

Hellgelb, durchsichtig. Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene; die erste Mittellinie bildet einen grossen Winkel mit der Verticalaxe, so dass man durch das Orthopinakoïd das Bild der Axen fast vollständig sieht, von denen eine jedoch nicht mehr ganz im Gesichtsfeld austritt.

Auslöschung in (100): parallel und senkrecht zu Kante (100):(110).

β-Cinchendibromid: rhombisch, sphenoïdisch, hemiëdrisch.

$$a:b:c = 0.55524:1:1.2017.$$

Beobachtete Flächen:

$$r = (011) = \breve{P}\infty;\ q = (101) = \bar{P}\infty;\ c = (011) = oP;$$
$$o' = k(121) = + \frac{2P2}{2}.$$

Meist herrschen die Domen vor, doch fanden sich auch Krystalle mit vorherrschender Basis.

	Gemessen	Berechnet
(001):(101)	65° 12′	—
(001):(011)	50° 14′	—
(101):(011)	74° 75′	74° 26′
(001):(121)	72° 43′	72° 49′
(101):(121)	45° 12′	45° 14′
($\bar{1}$01):(121)	117° 19′	117° 10′
(011):(121)	42° 26′	42° 53′

Das Brachydoma ist an allen Krystallen gebrochen und besteht aus zwei Flächen, die einen Winkel von ½—3° miteinander bilden.

Ein Versuch, das α-Dibromid durch längeres Erhitzen auf 130° in die β-Verbindung überzuführen, misslang, — es hatte sich offenbar in Folge von Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und Bildung eines bromwasserstoffsauren Salzes — ein in heissem Wasser mit rothbrauner Farbe lösliches Harz gebildet, bei Zusatz von Ammoniak fielen aus der wässrigen Lösung desselben braune Flocken aus. Die β-Verbindung verhält sich ebenso. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen bräunen sich beide Basen bei ca. 140° und zersetzen sich unter Gasentwicklung bei ca. 240° vollständig. Das β-Cinchendibromid ist etwas schwerer löslich in Alkohol und in Aether als sein Isomeres. Zum Unterschied von letzterem krystallisirt es leicht aus absolutem sowie aus verdünntem Alkohol.

α-Cinchendibromid scheidet sich aus einem Ueberschuss von heisser stark verdünnter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.38 mit dem zehnfachen Vol. Wasser verdünnt) beim Erkalten in schönen farblosen Kryställchen ab, welche sich schwer in kalter verdünnter Salpetersäure, leichter in Wasser lösen. Das β-Salz wird unter denselben Bedingungen als ein der frischgefällten Kieselsäure ähnlicher Niederschlag abgeschieden, und nicht zu sehr verdünnte Lösungen dieses salpetersauren β-Salzes erstarren beim Erkalten zu einer Gelatine.

Beide Dibromide bilden salzsaure Chlorzinkdoppelsalze, welche beim Erkalten in schönen farblosen Nädelchen krystallisiren und fast gleichzeitig bei ca. 250° unter Zersetzung schmelzen.

Die aus den beiden Zinkdoppelsalzen oder den beiden Nitraten abgeschiedenen Dibromide zeigen nach dem Umkrystallisiren aus reinem Aether wieder die früheren Schmelzpunkte. Durch Kochen mit alkoholischem Kali werden beide Dibromide $C_{19}H_{20}Br_2N_2$ in das früher schon beschriebene Dehydrocinchen übergeführt.

Fast scheint es, als wenn auch bei der früher [1]) von uns beschriebenen Bromirung des Cinchonins in einem Gemisch von Sprit

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1995 und ibid XIX, 2854.

und Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur sich zwei Cinchonindibromide bildeten, von welchen wir das zuerst mitgetheilte als α- und das andere als β- bezeichnen wollen. Während das zweifach bromwasserstoffsaure Salz der α-Verbindung durch einen kleinen Ueberschuss von Bromwasserstoff schon in der Wärme grösstentheils ausgeschieden wird und dann, wie früher angegeben, leicht weiter gereinigt werden kann, bleibt das β-Salz in der Mutterlauge. Engt man dieselbe ein, bis aus der heissen stark sauren Lösung sich Krystalle abzusetzen beginnen, so enthält das heisse Filtrat von dieser meist noch aus α-Salz bestehenden Krystallisation hauptsächlich das β-Salz, welches beim Erkalten ausfällt. Dasselbe wurde durch mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung von dem Isomeren getrennt und schliesslich zwei bis drei Mal aus Wasser umkrystallisirt.

Das freie β-Dibromid unterscheidet sich von der zuerst als Dibromcinchonin beschriebenen isomeren α-Base dadurch, dass es unter genau denselben Bedingungen immer wasserfrei krystallisirt, unter welchen die α-Verbindung mit 1 Molekül Krystallwasser erhalten wird. Beide Basen wurden in einer Mischung von einem Theil 90procentigem Alkohol und 3 Theilen Chloroform gelöst und die Lösungen soweit eingeengt, bis in der Wärme Krystalle sich auszuscheiden begannen.

Zwei Analysen des α-Dibromids sind schon früher von uns angegeben worden; sie stimmen mit der Formel $C_{19}H_{22}Br_2N_2O + H_2O$ überein. Eine directe Wasserbestimmung war uns damals nicht gelungen, weil die Substanz bei 110° sich allmählich zersetzt. Wir beobachteten jetzt, dass die feingepulverte α-Base bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum bei Sommertemperatur an Gewicht verliert, dass sie das Molekül Wasser vollständig abgiebt bei längerem Trocknen bei 100°. Der Gewichtsverlust der α-Base betrug nach dem Erhitzen auf 100° 3.71 pCt., während die Formel $C_{19}H_{22}Br_2N_2O + H_2O$ 3.82 pCt. verlangt. Die so getrocknete α-Verbindung gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$
C	50.19	50.22 pCt.
H	5.01	4.84 »
Br	—	35.24 »

Das lufttrockene β-Cinchonindibromid zeigte nach dem Erhitzen auf 100° keine Abnahme des Gewichts. Die Analyse ergab:

C	50.35 pCt.
H	5.00 »
Br	35.11 »

Es ist uns bisher nicht gelungen, die beiden in ihrem sonstigen Verhalten sehr ähnlichen Basen ineinander überzuführen. Als wir dieselben in viel heissem Alkohol lösten und mit Wasser ausspritzten,

enthielt die α-Verbindung wiederum ein Molekül Wasser, das bei 100° entwich (Verlust 3.70 pCt), während die β-Verbindung sich wieder wasserfrei ausschied. Bei raschem gleichzeitigen Erhitzen im Capillarröhrchen an demselben Thermometer verhalten sich beide Basen fast gleich; α- fängt an bei 180° braun zu werden, β- etwa 10° höher, und beide zersetzen sich dann bei weiterem Erhitzen allmählich weiter ohne zu schmelzen.

α- und β-Dibromid gleichen sich in ihrem Verhalten gegen indifferente Lösungsmittel, gegen Säuren und alkoholisches Kali so sehr, dass wir es vorläufig unentschieden lassen müssen, ob wir es wirklich mit zwei isomeren Körpern zu thun haben. Beide geben mit Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure schwer lösliche Salze, welche indessen verschieden zu krystallisiren scheinen; ausserdem ist das bromwasserstoffsaure β-Salz in heisser verdünnter Bromwasserstoffsäure leichter löslich als dasjenige der α-Verbindung.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das β-Cinchonidindibromid in eine bromfreie Base übergeführt, welche sich nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in Schmelzpunkt (202—203°) und sonstigen Eigenschaften als identisch erwies mit dem Dehydrocinchen, welches früher von uns auf demselben Wege aus dem α-Dibromid erhalten worden war.

Chinendibromid, $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$.

50 g aus Aether krystallisirendes Chinen wurden in ungefähr der achtfachen Menge reinen Chloroforms gelöst und dazu ziemlich rasch bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 24 g reinen Broms in Chloroform zufliessen gelassen. Die klare Lösung wurde dann mit 500—600 g absoluten Alkohols und mit 60 g starker Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) versetzt und darauf im Wasserbad abdestillirt, bis das Chloroform fast vollständig übergegangen war. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer gelben Krystallmasse von zweifachsaurem, bromwasserstoffsaurem Chinendibromid. Dasselbe wird von der Mutterlauge durch Absaugen, Pressen und Waschen mit kaltem Alkohol befreit. Das Salz ist in kaltem Wasser, in überschüssiger Bromwasserstoffsäure und in Alkohol schwer löslich; es kann aus heisser, überschüssiger, verdünnter Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Alkohol oder besser aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt werden. Das nach ersterer Methode gereinigte citronengelbe Salz wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{22}Br_2N_2O, 2HBr + 2H_2O$
C	36.03	36.14 pCt.
H	4.45	4.22 »
Br	47.40	48.04 »

Beim Erhitzen auf 105—108° färbte sich das Salz etwas dunkler und erlitt einen Gewichtsverlust von 5.36 pCt. (berechnet 5.42 pCt. Wasser).

Dehydrochinen, $C_{20}H_{20}N_2O$.

Das in der Kälte aus dem vorher beschriebenen bromwasserstoffsauren Salz durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Chinendibromid wurde kurze Zeit auf dem Thonteller getrocknet und mit alkoholischem Kali gekocht. Nach 7—8 Stunden war schon alles Brom abgespalten. Die alkoholische Lösung wurde eingeengt, dann mit Wasser versetzt und erwärmt, bis aller Alkohol verjagt war. Die harzig ausgeschiedene Base wurde mit Wasser ausgewaschen und dann in heisser überschüssiger, wässeriger Weinsäurelösung aufgenommen. Aus dem wiederholt umkrystallisirten weinsauren Salz wurde die Base in Freiheit gesetzt. Sie fällt zuerst als dickes Oel aus, welches bei längerem Stehen fest wird und in farblose Krystalle — zuweilen lange Nadeln — übergeht; rascher erstarrt es beim Reiben zu mikroskopisch kleinen Nadeln.

Aehnlich wie das Dehydrocinchen wird auch das auf dem Thonteller getrocknete Dehydrochinen bei längerem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure harzig in Folge von Krystallwasserverlust. Es verlor dabei 16.8 pCt. und blieb dann bei 100° constant, enthält also mindestens 3 Moleküle Krystallwasser (berechnet 15.1 pCt). Die Verbrennung des bei 100° getrockneten Dehydrochinens ergab befriedigende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O$
C	78.63	78.95 pCt.
H	6.66	6.57 »

Das Dehydrochinen löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Holzgeist und Aether. Aus Alkohol scheidet es sich auf Zusatz von Wasser zunächst ölig aus, verwandelt sich dann aber bei längerem Stehen, rascher beim Reiben in Nadeln. Es schmilzt über 40°, indessen wenig scharf in Folge des Wassergehalts. In stark verdünnter Schwefelsäure löst sich das Dehydrochinen mit intensiver, schön grünblauer Fluorescenz; diese Lösung färbt sich auf successiven Zusatz von Chlor und Ammoniak grün, ähnlich wie Chinin.

Durch Lösen des Dehydrochinens in Alkohol, Zusatz von überschüssiger, alkoholischer Bromwasserstoffsäure und Hinzufügen von Aether fällt das gelbe bromwasserstoffsaure Salz, welches aus Alkohol in schönen gelben Krystallen erhalten wird; dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol.

Hydrochlorchinin, $C_{20}H_{25}ClN_2O_2$, und Hydrobromchinin.

Salzsaures Chinin wurde einige Wochen mit der zehnfachen Menge bei —17° gesättigter Salzsäure in einer gut schliessenden

Stöpselflasche bei Kellertemperatur stehen gelassen. Da die Lösung beim Verdünnen mit Wasser kein Salz ausschied, so wurde dieselbe mit Sodalösung übersättigt. Die in Flocken ausfallende Base kann durch Ausschütteln mit viel Aether aufgenommen werden, in welchem sie beträchtlich schwerer löslich ist, als Chinin; beim Trocknen des Aethers mit festem Kali scheidet sie sich dann grösstentheils aus. Zweckmässiger ist es, die abfiltrirte und ausgewaschene Base in das gut krystallisirte, salpetersaure Salz überzuführen, welches in überschüssiger, verdünnter Salpetersäure sehr schwer löslich ist und sich daher leicht von etwa unverändertem Chininsalz trennen lässt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren des Nitrat aus stark verdünnter Salpetersäure wurde die Base in Freiheit gesetzt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Sie schmolz bei 186—187° und enthielt bei 100° getrocknet 9.95 pCt. Chlor (berechnet für $C_{20}H_{25}ClN_2O_2$: 9.85 pCt.), welches ebenso wie in allen übrigen halogenhaltigen Derivaten der Chinaalkaloïde durch Glühen mit Kalk bestimmt wurde.

Das Hydrochlorchinin ist nicht löslich in Wasser, krystallisirt sehr schön aus Aether oder Methylalkohol; es ist durchaus verschieden von dem Chlorochinid Zorn's oder dem Hydrochlorapochinin von Hesse, welches bei 160° schmilzt. Eine Probe von vier Mal aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirtem farblosen Nitrat löste sich in Wasser mit intensiver blauer Fluorescenz und färbte sich nach Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak grün. Durch Einwirkung alkoholischen Kalis wurde Chinin regenerirt, welches durch die Schwerlöslichkeit des neutralen Sulfats und den Schmelzpunkt 176° der aus Benzol umkrystallisirten, chlorfreien Base, sowie die Chlorreaction erkannt wurde. Ob daneben nicht gleichzeitig ein Isomeres des Chinins entsteht, haben wir noch nicht sicher constatiren können.

Rascher als Salzsäure wird Bromwasserstoffsäure von Chinin addirt. Schon nach dreitägigem Stehen von 10 g zweifach bromwasserstoffsauren Chinins, welches bei 100° getrocknet war, mit 100 ccm bei —17° gesättigter Bromwasserstoffsäure wurde durch kohlensaures Ammoniak eine stark bromhaltige Base gefällt, welche beim Verdunsten aus Benzol krystallisirte und welches ein schön krystallisirtes, saures, salzsaures und bromwasserstoffsaures Salz bildete. Das letztere enthielt nach dem Trocknen bei 100° 41.10 pCt. Brom, während die Formel $C_{20}H_{25}BrN_2O_2, 2HBr$ 42:32 pCt. verlangen würde. Auch die freie Base zeigte noch zu geringen Bromgehalt, wahrscheinlich in Folge von etwas beigemengtem Chinin. Da die Reinigung des entsprechenden Hydrochlorproducts sehr viel leichter gelingt, so haben wir vorläufig auf das eingehendere Studium der Hydrobrombase verzichtet.

Etwas mehr Interesse scheint uns die folgende Beobachtung zu verdienen. Als wir 20 g sauren bromwasserstoffsauren Chinins (bei

100° getrocknet) fünfzig Tage lang mit 200 ccm bei —17° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur hatten stehen lassen, schied sich auf Zusatz von 100 ccm Wasser ein schön krystallisirtes Salz aus, welches durch zweimaliges Lösen in wenig lauwarmen Wasser und Fällen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) gereinigt wurde. Das im Vacuum getrocknete Salz enthielt 42.34 pCt. Brom, entsprechend der Formel $C_{20}H_{25}BrN_2O_2, 2HBr$. Auffallend ist nun der Umstand, dass sich dieses Salz vollständig in verdünnter Kalilauge löst mit gelber Farbe; aus dieser Lösung fällt Kohlensäure die bromhaltige Base. Dieselbe löst sich ziemlich leicht in Aether und scheidet sich beim Verdunsten krystallinisch ab. Ihre schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht. Da die Base sich in Alkalien löst, so scheint es, als wenn durch die lange dauernde Einwirkung der starken Bromwasserstoffsäure selbst bei gewöhnlicher Temperatur nicht nur Addition stattfindet, sondern dass auch das Methyl, welches bekanntlich im Chinin in der Form von Methoxyl am Benzolkern des Chinolinrestes gebunden ist, abgespalten wird. Die weitere Untersuchung dieses alkalilöslichen Additionsproductes wird hoffentlich lehren, ob diese Vermuthung zutrifft. Es sei noch bemerkt, dass die durch dreitägiges Stehen von Chininsalz mit stärkster Bromwasserstoffsäure erhaltene Base sich ebensowenig in Alkali löste, wie das durch mehrwöchentliche Einwirkung von starker Salzsäure gewonnene Hydrochlorchinin.

Versuche, das dem Hydrochlor- und dem Hydrobromchinin entsprechende Chinindibromid darzustellen, sind im Gange.

Hydrochlorcinchonin, $C_{19}H_{23}ClN_2O$.

Die Anlagerung der Salzsäure an das salzsaure Cinchonin erfolgte unter denselben Bedingungen wie beim salzsauren Chinin. Die Lösung schied beim Verdünnen mit Wasser das zweifach salzsaure Salz des Additionsproductes in gut ausgebildeten Prismen aus. Das Salz wurde nochmals ans Salzsäure umkrystallisirt und die in Freiheit gesetzte Base aus Alkohol umkrystallisirt. Dieselbe schmolz bei 212—213° und enthielt bei 100° getrocknet 10.80 pCt. Chlor (berechnet 10.74 pCt. Chlor für $C_{19}H_{23}ClN_2O$). Nach 10—12stündigem Kochen mit der doppelten Gewichtsmenge Kali und der dreissigfachen Menge Alkohol erwies sich eine Probe der Base chlorfrei. Es schienen sich dabei dieselben Producte gebildet zu haben wie bei Behandlung des Hydrobromcinchonins mit alkoholischem Kali, nämlich Isocinchonin und wenig Cinchonin. Das Hydrochlorcinchonin ist also bestimmt verschieden von dem isomeren Chlorcinchonid Zorn's, welches selbst durch sechsstündiges Erhitzen mit starker alkoholischer Kalilösung durchaus nicht verändert werden soll. Für das nach Zorn's Vorschrift dargestellte Hydrochlorapocinchonin, welches mit dem Chlor-

cinchonid identisch zu sein scheint, fand Hesse den Schmelzpunkt 197°, also stark abweichend von dem unseres Hydrochlorcinchonins (212—213°).

Hydrobromcinchonin, $C_{19}H_{23}BrN_2O$.

20g zweifach bromwasserstoffsaures Cinchonin, bei 100° getrocknet, blieben zwei Tage der Einwirkung von 100 ccm bei — 17° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt. Beim Verdünnen dieser Lösung mit etwa fünf Volumen Wasser krystallisirte das zweifach bromwasserstoffsaure Salz des Hydrobromcinchonins aus, welches durch zweimaliges Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Bromwasserstoffsäure gereinigt wurde. Die im Vacuum über Schwefelsäure und festem Kali getrocknete Substanz erlitt beim Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{19}H_{23}BrN_2O\,2HBr$
Br	44.07	43.93	44.69 pCt.

Analyse II bezieht sich auf ein Präparat, welches durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Weingeist erhalten worden war.

Die Eigenschaften dieses Salzes, sowie der freien Base stimmen vollständig überein mit den Angaben, welche Skraup (Ann. 201, S. 324) über das Product mittheilt, welches er durch achtzehnstündiges Erhitzen von Cinchonin mit hochconcentrirter Bromwasserstoffsäure auf 100° erhalten hat. Wir stellten eine Probe des Bromcinchonids von Skraup nach dessen Vorschrift dar und fanden dieselbe denn auch identisch mit dem bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Product. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 100° scheint also noch keine Umlagerung in die »Apobase« stattzufinden, wie sie Hesse beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140—150° constastirt hat. Nur eine Angabe von Skraup bedarf einer präciseren Fassung; er sagt, dass bei »Behandlung« der Base mit überschüssigem Silberoxyd rasch eine stark alkalische Flüssigkeit entsteht und dass dann sehr bald Zersetzung in braune, humose Flocken und eine faulig riechende Flüssigkeit erfolgt. Aus diesem Verhalten schloss Skraup damals, — vor Hesse's entscheidenden Versuchen —, dass die bromhaltige Base ein quaternäres Ammoniumbromid sei, indem durch das Erhitzen mit Bromwasserstoff eine Methylgruppe aus dem Cinchonin als Brommethyl abgespalten und an das eine der beiden tertiärgebundenen Stickstoffatome angelagert sei.

Wir fanden die Angabe Skraup's bestätigt, wenn wir das Silberoxyd unter Erwärmen einwirken liessen, beobachteten aber, dass bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung eintritt, wie man es nach der mitgetheilten Interpretation der bromhaltigen Base wohl hätte erwarten sollen. Beim Schütteln unseres reinen Hydrobromcinchonins

mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser, sowie einer alkoholischen Lösung der Base mit Silberoxyd liessen sich selbst nach eintägiger Einwirkung nur Spuren von Bromsilber nachweisen und das Filtrat reagirte nur sehr schwach alkalisch. Ebenso verhielt sich die nach Skraup's Verfahren von uns dargestellte Base. Kocht man aber das in Wasser suspendirte Hydrobromcinchonin mit Silberoxyd, so findet reichliche Bildung von Bromsilber und Abscheidung von metallischem Silber statt, und es destillirt in geringer Menge eine organische Base über von eigenthümlichem, an Acetamid und Piperidin erinnerdem Geruch. Derselbe Geruch tritt auf, wenn man das Hydrobromcinchonin mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd oder Braunstein (unter Zusatz von etwas Silbersulfat) kocht und nachher mit Alkali übersättigt. Die bei diesen Zersetzungen gebildeten Producte haben wir noch nicht eingehender untersucht; wir wollen nur erwähnen, dass bei der Oxydation des Hydrobromids mit Braunstein und Schwefelsäure sich Cinchoninsäure nachweisen liess.

Wir haben constatirt, dass cinchotinfreies Cinchonin ebenso leicht, schon nach sehr kurzer Zeit, die stark concentrirte Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur anlagert wie das gewöhnliche Cinchonin des Handels und dass ferner unter denselben Bedingungen aus Cinchotin, auch nach mehrtägigem Stehen, blos Spuren einer bromhaltigen Base entstehen.

Isocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$.

10 g zweifach bromwasserstoffsaures Hydrobromcinchonin wurden mit 20 g Kali und 300 ccm absoluten Alkohols etwa zwölf Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis sich eine Probe der Base bromfrei erwies. Nachdem die grösste Menge des Alkohols abdestillirt war, wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und mit reinem Aether ausgeschüttelt. Es blieb dabei ziemlich viel regenerirtes Cinchonin zurück, von welchem eine weitere Menge aus der filtrirten ätherischen Lösung beim Stehen über festem Kali sowie beim Einengen auskrystallilirte; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Cinchonin gereinigt und zeigte dann annähernd den Schmelzpunkt der reinen Base. Da aus der ätherischen Mutterlauge des Cinchonins nichts mehr krystallisiren wollte, so wurde die Base, welche nach Abdampfen des Aethers harzig zurückblieb, in das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz übergeführt. Dasselbe ist in kalter wässriger Chlorzinklösung schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in farblosen schönen Nädelchen. Die aus diesem Salz durch überschüssige Natronlauge in Freiheit gesetzte Base wurde in Aether aufgenommen und drei Mal aus Aether umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bei 125—127° blieb. Die im Vacuum getrocknete aschen- und bromfreie Base verlor bei 100° nichts an Gewicht. Der

Analyse zufolge besitzt sie dieselbe Zusammensetzung wie das Cinchonin und, da sie bestimmt verschieden ist sowohl vom Cinchonin sowie von den bisher bekannten Isomeren desselben, so wollen wir dieselbe Isocinchonin nennen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{19}H_{22}N_2O$
C	77.60	77.50	77.55 pCt.
H	7.72	7.70	7.48 »

Eine Probe der analytischen Base wurde in das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz übergeführt, welches im Capillarrohr erhitzt unter vorherigem Sintern gegen 260—262° schmolz. Dasselbe erlitt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, beim Erhitzen auf 125° keinen Gewichtsverlust. Es enthielt 28.26 pCt. Chlor, in fast vollkommener Uebereinstimmung mit der Formel $C_{19}H_{22}N_2O, 2HCl, ZnCl_2$.

Das Isocinchonin ist zum Unterschied von Cinchonin sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigäther; in Ligroïn löst es sich schwierig, in Wasser kaum. Beim Kochen mit Wasser schmilzt es. Mit überschüssigen Säuren bildet das Isocinchonin meist leicht lösliche Salze, auch mit Weinsäure. Kleinere Mengen der Base verflüchtigten sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Die Ausbeute an Isocinchonin betrug etwa 2 g aus 10 g zweifach bromwasserstoffsaurem Hydrobromcinchonin, während gleichzeitig etwa 1.5 g Cinchonin regenerirt wurden.

Hydrobromcinchen, $C_{19}H_{21}BrN_2$.

5 g Cinchen wurden in 50 ccm Bromwasserstoffsäure gelöst, welche unter Kühlen im Eiskochsalzgemisch gesättigt worden war. Nach zweitägigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt und die Base mit reinem Aether aufgenommen. Aus der mit Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung krystallisirt beim Verdunsten des Aethers das Additionsproduct in messbaren Krystallen. Der Schmelzpunkt bleibt auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether unscharf. Die Analyse zweier im Vacuum getrockneten Präparate, von welchen I bei 112 bis 121°, II, welches noch zwei Mal aus Aether umkrystallisirt war, bei 105—116° schmolz, gaben unter sich wie mit der Formel $C_{19}H_{21}BrN_2$ übereinstimmende Resultate.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Br	22.16	22.38	22.40 pCt.

Hrn. Dr. W. Muthmann verdanken wir die folgenden Angaben über die von ihm gemessenen Krystalle des Hydrobromchinens: »Das-

selbe gehört dem monosymmetrischen System an und ist isomorph mit dem α-Cinchendibromid (Schmelzpunkt 113°), das Axenverhältniss ist

$$a : b : c = 0.85412 : 1 : 0.82801; \beta = 63^{0} 7';$$

der Habitus und die beobachteten Flächen sind genau wie bei dem α-Cinchendibromid:

	Gemessen	Berechnet
(100):(110)	37° 18′	—
(100):(011)	68° 40′	—
($\bar{1}$00):($\bar{1}$11)	65° 56′	—
(110):($\bar{1}$11)	88° 41′	88° 22′
(011):(0$\bar{1}$1)	72° 40′	72° 53′

Die Axenebene ist die Symmetrieebene, wie bei dem α-Cinchendibromid; doch tritt durch (100) keine Axe aus.«

Das Hydrobromcinchen löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Essigäther, schwer in Ligroïn. In überschüssiger verdünnter Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und Weinsäure löst es sich mit Leichtigkeit. Das salzsaure Chlorzink-Doppelsalz krystallisirt gut.

Ein Versuch, das Hydrobromcinchonin durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf eine erwärmte Lösung von getrocknetem salzsauren Cinchonin in Chloroform darzustellen, hatte nicht das erwartete Resultat. Wir konnten nur die Bildung von Cinchonindibromid constatiren, welches durch überschüssige verdünnte Bromwasserstoffsäure gefällt und dann aus dem bromwasserstoffsauren Salz in Freiheit gesetzt, aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol krystallisirt und schliesslich in Dehydrocinchonin (Schmelzpunkt 202—204°) übergeführt wurde. Das Cinchonindibromid war dabei offenbar in Folge einer Dissociation des Phosphorpentabromids entstanden, worauf auch die rothe Färbung hindeutete, welche die Chloroformlösung beim Erwärmen des Gemisches annahm.

Da Cinchonin mit Leichtigkeit ein Molekül Halogenwasserstoff oder zwei Atome Brom addirt und das Cinchen aus dem Cinchonin durch Abspaltung von einem Atom Wasserstoff und einem Hydroxyl entsteht, so sollte man denken, dass es möglich sein müsse, an das Cinchen zwei Moleküle Halogenwasserstoff oder vier Atome Brom zu addiren. Indessen ist uns dies bisher nicht gelungen. Bei Behandlung von β-Cinchendibromid mit Brom in Chloroform-Lösung schied sich nur ein Perbromid ab, aus welchem nach Behandlung mit Natriumbisulfit wieder die unveränderte Base gewonnen werden konnte. Durch Erhitzen von Cinchen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 100° im geschlossenen Rohr wurde zwar ein von letzterer Base verschiedenes Product erhalten, welches wir indessen nicht krystallisirt er-

halten konnten, und welches, einer Analyse des bei 100° getrockneten Aether-Rückstandes zufolge, noch etwas weniger Brom enthielt, als dem Hydrobromcinchen entspricht. Ebenso wie Bromwasserstoff lagert sich auch concentrirteste Chlor- und Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur an die Salze des Cinchens an. Ob in ersterem Falle vielleicht Cinchonin- oder Cinchonidinchlorid entsteht, haben wir noch nicht entscheiden können.

Hydrobromdehydrocinchonin, $C_{19}H_{21}BrN_2O$.

Nach achttägigem Stehn von Dehydrocinchonin mit concentrirtester Bromwasserstoffsäure wurde die Lösung mit dem zwei- bis dreifachen Volum Wasser versetzt, wodurch das Salz des Additionsproductes in schönen Krystallen ausgeschieden wird. Um dasselbe von etwa unverändertem Dehydrocinchonin zu befreien, krystallisirten wir das Salz zwei Mal aus überschüssiger verdünnter Bromwasserstoffsäure um, setzten dann die Base in Freiheit und erhielten dieselbe durch Ausspritzen aus heissem Alkohol mit Wasser in wasserfreien Krystallen, welche bei ungefähr 235° unter vorheriger Bräunung schmolzen. Dieselben enthielten 21.60 pCt. Brom, während die Formel $C_{19}H_{21}BrN_2O$ 21.45 pCt. verlangt.

Man kann diese Verbindung natürlich auch als Monobromcinchonin auffassen, indessen scheint uns der oben gewählte Name zweckmässiger, weil er sofort an die Bildungsweise derselben erinnert.

Wir haben versucht, das diesem Hydrobromdehydrocinchonin entsprechende Dehydrocinchonindibromid (Debromcinchonin) darzustellen durch Einwirkung von Brom auf Dehydrocinchonin in Chloroformlösung. Bisher ist es uns aber nur gelungen, aus dem Reactionsproduct eine aus Chloroform schön krystallisirende farblose Base vom Schmelzpunkt 228° zu isoliren, welche keinenfalls das gesuchte Dibromid ist, sondern annähernd die Zusammensetzung eines Monobromdehydrocinchonin besitzt. Die vier Mal aus Chloroform umkrystallisirte Base gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{19}BrN_2O$
C	62.34	61.46 pCt.
H	5.35	5.12 »
Br	20.98	21.56 »

Daneben bilden sich viel schmierige Producte.

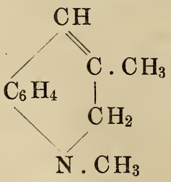
Schliesslich sei noch über einige Versuche berichtet, die wir anstellten, um uns über das Verhalten von synthetisch dargestellten Pyridinderivaten gegen starke Halogenwasserstoffsäuren zu orientiren.

Pyridin und Chinolin, welche Wasserstoff ja bekanntlich leicht addiren, hatten selbst nach achttägigem Stehn mit der zehnfachen Menge bei —17° gesättigtem Bromwasserstoff nur Spuren einer halogen-

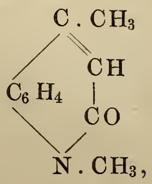
haltigen Base gebildet. Dasselbe war der Fall nach mehrstündigem Erhitzen derselben Lösungen im zugeschmolzenen Rohr auf 140°. Immer liessen sich durch vorsichtiges Uebersättigen der unter Abkühlen verdünnten sauren Lösungen mit kohlensaurem Ammoniak durch Ausschütteln mit Aether die unveränderten Basen wiedergewinnen, welche nur Spuren von Brom enthielten.

Wie zu erwarten war, addiren weder Tetrahydrochinolin noch Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff. Wichtiger schien es uns, zu erfahren, wie sich im Pyridinkern theilweise hydrirte Basen verhalten würden. Das amorphe, feste, schwach basische Reductionsproduct[1]) des Chinolins, welches man vielleicht als ein derartiges Derivat, als ein Tetrahydrodichinolin auffassen kann, addirt in der Kälte nicht.

E. Fischer und A. Steche[2]) haben vor Kurzem durch Erhitzen von Methylketol mit Jodmethyl auf 100° eine tertiäre Base $C_{11}H_{15}N$ erhalten, welche bei Reduction mit Zinn und Salzsäure zwei Atome Wasserstoff aufnimmt und dabei in ein Dimethyltetrahydrochinolin übergeht. Die Base $C_{11}H_{15}N$ ist also höchst wahrscheinlich ein im Pyridinkern theilweise hydrirtes Chinolinderivat, welchem den genannten Forschern zufolge die Formel zukommt:



Eine Probe dieser Base $C_{11}H_{15}N$, welche wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Emil Fischer verdanken, gab sowohl bei mehrtägigem Stehen mit bei — 17° gesättigter Bromwasserstoffsäure als auch bei mehrstündigem Erhitzen derselben Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° nur Spuren einer bromhaltigen Base. Ebenso verhielt sich bei mehrtägigem Stehen mit concentrirtester Bromwasserstoffsäure das Methyllepidon[3])



[1]) Koenigs, diese Berichte XIV, 99.

[2]) E. Fischer und A. Steche, diese Berichte XX, 818 und 2199.

[3]) L. Knorr, Ann. Chem. Pharm. 236, 104.

von welchem Hr. Dr. Knorr uns eine Probe mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit zur Verfügung stellte.

Durchaus verschieden von diesen synthetisch dargestellten Pyridin- und Chinolinderivaten verhalten sich nun die China-Alkaloïde.

Chinin, Cinchonin, Cinchen und Dehydrocinchonin addiren mit Leichtigkeit, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ein Molekül Brom-, resp. Chlorwasserstoffsäure. Ebenso leicht gehen bei Behandlung mit Brom das Cinchonin, Cinchen und Chinen in die den Halogenwasserstoffadditionsproducten entsprechenden Dibromide über.

Dieses Verhalten scheint uns dazu angethan, einen kleinen Beitrag zur Beurtheilung der Constitution des Chinins und Cinchonins beizusteuern. Das Cinchonin liefert[1]) bei Oxydation mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure etwa 50.4 pCt. Cinchoninsäure (Py-3-Chinolincarbonsäure), also nahezu diejenige Menge, welche bei Annahme eines Chinolinrestes erwartet werden kann (Theorie 58.8 pCt.).

Es ist daher wenig wahrscheinlich, dass dieser Chinolinrest im Benzol- oder im Pyridinkern hydrirt ist, da er sonst schwerlich bei Oxydation mit Chromsäure eine fast quantitativ zu nennende Ausbeute an Chinolincarbonsäure geben würde. Da nun Chinolin unter denselben Bedingungen kaum Bromwasserstoff addirt, unter welehen dies beim Cinchonin der Fall ist, so muss man annehmen, dass diese Anlagerung in dem Atomcomplex $C_{10}H_{16}NO$ stattfindet, welcher sich ausserhalb des die Cinchoninsäure liefernden Chinolinrestes befindet. Dafür spricht auch die Beobachtung, dass Hydrobromcinchonin bei Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Cinchoninsäure giebt und dass aus Cinchonindibromid beim Erwärmen mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure dieselbe Säure in guter Ausbeute entsteht[2]).

Da Skraup[3]) durch Oxydation von Chinin mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung reichliche Mengen einer methoxylirten Chinolincarbonsäure, der sogenannten Chininsäure, erhielt, so dürfte auch das Chinin diesen Chinolinkern kaum in hydrirter Form enthalten; die Halogenwasserstoffsäuren würden also im Hydrochlor- und Hydrobromchinin ebenfalls an dem andern Rest $C_{10}H_{16}NO$ angelagert sein.

Chinin und Cinchonin enthalten also ausser einem nicht hydrirten Chinolinrest einen Atomcomplex $C_{10}H_{16}NO$, welcher in beiden Fällen derselbe zu sein scheint und welcher sich wie eine ungesättigte fette Verbindung verhält. In demselben muss wenigstens eine doppelte Bindung vorkommen. Sollten sich die beiden Modificationen des Cin-

---

[1]) Skraup, Ann. Chem. Pharm. 201, 298.

[2]) Comstock und Koenigs, diese Berichte XVII, 1996.

[3]) Skraup, Wiener Monatshefte II, 590.

chonindibromids wirklich als chemisch verschieden erweisen, so würde damit die Existenz zweier Doppelbindungen wahrscheinlich werden.

Aus dem Verhalten des Apocinchens und seiner Derivate geht nun ferner hervor, dass in den China-Alkaloïden ausserhalb des Chinolinrestes noch ein zweiter aromatischer Rest vorhanden ist. Theilweise hydrirte aromatische Verbindungen verhalten sich nun, wie v. Baeyer[1]) bei den Hydrophtalsäuren nachgewiesen hat, wie ungesättigte Verbindungen der Fettreihe, sofern sie ebenso leicht Brom addiren. Man könnte hiernach annehmen, dass der zweite Benzolrest im Chinin und Cinchonin in theilweiser hydrirter Form enthalten ist, worauf auch sonst manche Beobachtungen hindeuten.

Indessen reicht augenblicklich das thatsächliche Material noch nicht aus zur Entscheidung der Frage, ob in den China-Alkaloïden die jedenfalls vorhandene, ausserhalb des Chinolinrestes befindliche, leicht sprengbare Doppelbindung einem ungesättigten Rest der Fettreihe oder, was uns wahrscheinlicher dünkt, einem theilweise hydrirten Benzolkern angehört.

Hrn. Karl Bernhart, der uns bei den beschriebenen Versuchen auf das Eifrigste nnterstützt hat, sagen wir unsern besten Dank.

München, den 12. August 1887.

---

531. G. Eigel: Beitrag zur Kenntniss der Paracumarsäure.

[Mittheilung aus dem I. chem. Univers.-Labor. zu Berlin No. DCLXXXVII.]

(Vorgetragen von W. Will in der Sitzung vom 25. Juli.)

W. Will[2]) hat aus dem Naringenin durch Behandlung mit Kalilauge eine Säure erhalten, welche er als Paracumarsäure entsprach. Es war wünschenswerth die aus dem Glykosid gewonnene Säure und ihre Derivate mit Paracumarsäure und deren Derivaten anderen Ursprungs zu vergleichen.

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Will habe ich eine grössere Menge Paracumarsäure dargestellt, dabei die Methoden der Darstellung dieses Körpers, welche bis jetzt bekannt geworden sind, näher studirt

---

[1]) von Baeyer, diese Berichte XIX, 1804. — Vergleiche auch das analoge Verhalten des Dihydronaphtalins gegen Brom (Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 1705).

[2]) Diese Berichte XVIII, 1311; XX. 294.

und wie ich glaube zum Theil vervollkommnet und eine Reihe von Derivaten der bis jetzt wenig bekannten Säure dargestellt. Ich gebe in folgendem kurz die Resultate dieser Untersuchung [1]).

Die bekannten Methoden der Darstellung von Paracumarsäure sind die aus Aloë von Hlasiwetz, die aus Paroxybenzaldehyd von Tiemann und Herzfeld und die aus Paradiazozimmtsäure von Gabriel.

Darstellung der Paracumarsäure:

I. Aus Aloë.

Die Darstellung der Paracumarsäure aus Aloë geschieht nach Hlasiwetz [2]) durch ein- bis zweistündiges Kochen von Aloë mit der doppelten Menge Wasser und dem zehnten Theil concentrirter Schwefelsäure. Nach dem Erkalten wird die wässrige Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Harze durch Abgiessen befreit und mit Aether ausgeschüttelt. Dieses Verfahren änderte er späterhin ab, indem er zunächst den grössten Theil des Harzes durch Zusatz von Bleizucker entfernte, das Filtrat mit Schwefelsäure entbleite, dann erst die nunmehr helle Flüssigkeit mit der nöthigen Menge Schwefelsäure kochte und nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Aether ausschüttelte. Die ätherische Lösung liefert beim Verdunsten Paracumarsäure, welche jedoch noch stark mit einem wasserlöslichen Harze verunreinigt ist. Als Ausbeute an diesem Rohproduct giebt Hlasiwetz 1 Procent an. Er reinigte dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und zuletzt, nach Entfärbung mittelst Thierkohle, aus heissem Wasser.

Es gelang mir, durch eine Aenderung des Verfahrens zu wesentlich grösseren Ausbeuten an Paracumarsäure zu gelangen. Danach wurden je 2.5 Kilo Aloë mit 5 Kilo Wasser und 400 g concentrirter Schwefelsäure zwei Stunden in einer Schaale in lebhaftem Sieden erhalten unter Ersatz des verdunstenden Wassers. Die Colatur setzte nach dem Erkalten eine grosse Menge eines pechartigen Harzes ab. Die wässrige Flüssigkeit wurde decantirt und der Rückstand nochmals mit 2 Kilo Wasser ausgekocht. Die nach dem Erkalten vereinigten Colaturen, gegen 6 Kilo, wurden alsdann auf den dritten Theil eingedampft und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb die Paracumarsäure in gelben mit wenig Harz verunreinigten Krystallen. Die Ausbeute dieses Rohproductes betrug 37.5 g, also 1.5 pCt. der angewandten Aloë. Die so dargestellte Säure wurde mittelst reinem kohlensaurem Baryt in

---

[1]) Siehe auch Inaugural-Dissertation, Erlangen 1887.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 136, 31.

das wasserlösliche Barytsalz verwandelt, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und durch Salzsäure zersetzt. Die nach dem Erkalten durch Filtration gesammelte Säure lieferte nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Wasser 33.0 g. Sie ist nur noch schwach gelblich gefärbt, zeigt die bei der Naringeninsäure beobachtete Eigenschaft, aus verdünnter Lösung beim langsamen Abkühlen wasserhaltig in langen Nadeln, aus concentrirter heisser Lösung wasserfrei in derben Warzen zu krystallisiren und schmilzt bei 206°.

Die zur Gewinnung der Paracumarsäure angewandte Aloë war die gewöhnliche Cap-Aloë. Obige Versuche wurden mit einigen anderen Aloë-Sorten wiederholt.

Socotrina-Aloë, von Gehe & Cp. als echt bezogen, lieferte keine wesentlich grösseren Mengen an Paracumarsäure, während Barbadoes-Aloë gegen 1.8 pCt. an Rohproduct der Säure ergab.

II. Aus Paroxybenzaldehyd.

Die Synthese der Zimmtsäure aus Benzaldehyd nach Perkin übertrugen Tiemann und Herzfeld[1]) auf Oxybenzaldehyde und gelangten so zum Cumarin und zur Paracumarsäure. Diese Condensation bewirkten sie in der Weise, dass 8 Theile des Natriumsalzes des Paroxybenzaldehydes mit 5 Theilen entwässertem essigsauren Natrium und 20 Theilen Essigsäureanhydrid einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt wurden. Durch Behandeln mit Wasser gelangten sie zur Acetylparacumarsäure, die durch Erwärmen mit Kalilauge zersetzt wurde. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich alsdann die bei 206° schmelzende Paracumarsäure aus. Eine Angabe in Betreff der Ausbeute ist nicht vorhanden. Diese synthetische Darstellung wiederholte ich und fand, dass die Ausbeute dabei 25 pCt. des angewandten Paroxybenzaldehyds betrug. Eine viel beträchtlichere Menge, nämlich 70 pCt. des angewandten Aldehyds erhielt ich durch zwölfstündiges Erhitzen von 5 Theilen Paroxybenzaldehyd mit 8 Theilen entwässertem essigsauren Natrium und 10 Theilen Essigsäureanhydrid in einem geschlossenen Rohr auf 175°. Der ganze Rohrinhalt wurde alsdann einige Zeit mit Kalilauge gekocht und die Paracumarsäure durch Salzsäure abgeschieden. Vom beigemengten Aldehyd wurde sie durch Lösen in Aether und Ausschütteln mit einer wässrigen Natriumbisulfitlösung getrennt. Der Schmelzpunkt der einmal umkrystallisirten Säure betrug 206°. Eine Ausbeute von 52 pCt. des Paroxybenzaldehydes wurde erhalten durch 24stündiges Erhitzen obigen Gemenges im Paraffinbade auf 120—130°. Nach meinen Erfahrungen ist somit die Condensation im geschlossenen Rohre vorzuziehen.

[1]) Diese Berichte X, 65.

III. Aus Paradiazozimmtsäure.

Diese wurde von Gabriel[1]) beim Erwärmen der Paradiazozimmtsäure mit Wasser beobachtet. Die Darstellung der Paracumarsäure nach dieser Methode ist jedoch eine wenig einladende; auch ist es schwierig zu grösseren Mengen zu gelangen, da zur Erzielung guter Ausbeuten nur je 1.0 g Amidozimmtsäure in die Diazoverbindung übergeführt werden soll, wie schon Gabriel angiebt. Trotzdem stellte ich die Paracumarsäure auch nach dieser Methode dar. Die gewonnene Säure wurde durch Ueberführung in das Barytsalz gereinigt. Der Schmelzpunkt betrug nach dem Umkrystallisiren 206°. Die Ausbeuten waren unbefriedigend.

Darstellung der Methylparacumarsäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH = CH \,.\, COOH & (1) \\ OCH_3 & (4).\end{matrix}$$

Dieselbe stellte Perkin[2]) zuerst durch Condensation aus Anisaldehyd, essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 175° dar. Auch hier fehlt jegliche Angabe der Ausbeute und der Mengenverhältnisse.

Durch zwölfstündiges Erhitzen von 10 Theilen Anisaldehyd, 5 Theilen geschmolzenem essigsaurem Natrium und 15 Theilen Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 175—180° wurden 5.6 g Methylparacumarsäure erhalten, was einer Ausbeute von 56 pCt. des angewandten Anisaldehyds entsprach. Wurden jedoch gleiche Theile Anisaldehyd und essigsaures Natrium mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid ebenso condensirt, so betrug die Ausbeute 7.0 g Methylparacumarsäure, d. s. 70 pCt. des Anisaldehyds. Die Methylparacumarsäure wurde stets so gewonnen, dass man den Röhreninhalt mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natrium und wenig Wasser verrieb, den noch vorhandenen Anisaldehyd durch einen Wasserdampfstrom entfernte, den erkalteten Rückstand filtrirte und die letzten Spuren von Anisaldehyd durch Ausschütteln mit Aether entfernte. Die durch gelindes Erwärmen vom Aether befreite Flüssigkeit ergab auf Zusatz von Salzsäure die Methylparacumarsäure als rein weissen Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisirt schmolz dieselbe bei 169°.

Die mit der Methylparacumarsäure identische Methylnaringeninsäure wurde von Will[3]) durch Verseifen des aus der Naringeninsäure mit Jodmethyl und Aetzkali gewonnenen neutralen Aethers dargestellt. Die Methylirung der Naringeninsäure am Rückflusskühler ist eine recht umständliche Arbeit. Erst nach zehnmaliger Wieder-

---

[1]) Diese Berichte XII, 2301.

[2]) Jahresber. f. Chem. 1877, 72.

[3]) Diese Berichte XX, 300.

holung der Operation wurden 70 pCt. des neutralen Aethers erhalten. Es musste ausserdem stets der erhaltene Aether entfernt werden, ehe man zu einer Wiederholung der Methylirung schritt. Dieses umständliche Verfahren wurde dadurch vereinfacht, dass man ein Molekül Naringeninsäure (11.0 Theile) mit 2 Molekülen Aetzkali (5.6 Theile) und 2 Molekülen Jodmethyl (14.2 Theile) mit wenig Methylalkohol eine Stunde im geschlossenen Rohr auf 140⁰ erhitzte; alsdann betrug die Ausbeute 72 pCt. der angewandten Naringeninsäure. Dieser neutrale Aether lieferte beim Verseifen mit Aetzkali und Uebersättigen mit Salzsäure quantitative Ausbeuten von Methylnaringeninsäure.

Wurde an Stelle von Naringeninsäure die aus Aloë dargestellte Paracumarsäure methylirt, so entstand annähernd dieselbe Menge von Methylparacumarsäuremethyläther

$$C_6H_4<\begin{matrix} CH:CH.COO\,CH_3 & (1) \\ OCH_3 & (4), \end{matrix}$$

welcher beim Verseifen Methylparacumarsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix} CH:CH.COOH & (1) \\ OCH_3 & (4) \end{matrix}$$

lieferte, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 169⁰ schmolz.

Analyse der Methylnaringeninsäure:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	67.40	67.47	67.28 pCt.
H	5.62	6.00	5.99 »

Wurde der neutrale Methylnaringeninsäuremethyläther mit Natronlauge verseift, so schied sich das ziemlich schwer lösliche Natriumsalz der Methylnaringeninsäure ab, welches durch Absaugen und Waschen mit wenig Wasser rein erhalten wurde. Das lufttrockene Salz enthält kein Krystallwasser und entspricht der Formel $C_{10}H_9O_3Na$.

	Gefunden	Berechnet
Na	11.76	11.5 pCt.

Aus der Methylparacumarsäure stellte Perkin[1]) durch Einwirkung von Natriumamalgam die entsprechende Hydrosäure dar, die als eine Methylparoxyphenylpropionsäure bezeichnet werden kann. Er erhielt dieselbe aus kochendem Wasser in federartigen bei 101⁰ schmelzenden.

Die entsprechende Hydromethylnaringeninsäure entstand ebenso, durch Einwirkung von Natriumamalgam im Ueberschuss auf eine alkoholische Lösung der Methylnaringeninsäure. Die Reaction wurde durch Erwärmen unterstützt. Nach zwölfstündigem Stehen und Ab-

[1]) Jahresbericht für Chem. 1877, 792.

dunsten des Alkohols unter Wasserzusatz wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand der Aetherlösung lieferte, aus Wasser umkrystallisirt, prachtvolle federartige Krystalle, die bei 101.5° schmolzen. Dieselben zeigten eine geringe Färbung und wurden durch Ueberführung in ihr Natriumsalz rein weiss erhalten. Diese Säure krystallisirte alsdann nicht mehr in federartigen Krystallen, sondern in langen weissen Nadeln, die bei 102° schmolzen.

Meine Vermuthung, dass vielleicht die eine dieser Krystallformen eine wasserhaltige Säure darstellt, hat sich nicht bestätigt. Beide Formen entsprechen einer wasserfreien Säure, und ich kann die beiden Krystallformen nur einer geringen Verunreinigung zuschreiben. Ausserdem muss ich noch bemerken, dass die zum Vergleiche aus Paracumarsäure dargestellte Hydromethylparacumarsäure nur in den bei 101.5° schmelzenden federartigen Krystallen erhalten werden konnte.

Analyse der Hydromethylnaringeninsäure:

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$	Gefunden
C	66.67	66.62 pCt.
H	6.68	6.95 »

Zur weiteren Identificirung der Säure stellte ich einige Salze dar.

Silbersalz der Hydromethylnaringeninsäure.

Dasselbe wurde als weisser Niederschlag erhalten durch Auflösen der Säure in Ammoniak, Verdampfen eines Ueberschusses des letzteren und Fällen mit Silbernitratlösung.

Das erhaltene Silbersalz ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, dagegen schwer löslich in heissem Wasser. Es konnte aus heisser wässriger Lösung in kleinen Nadeln erhalten werden. Das lufttrockne Salz ist lichtbeständig und enthält kein Krystallwasser.

	Ber. für $C_{10}H_{11}AgO_3$	Gefunden
Ag	37.63	37.56 pCt.

Baryumsalz der Hydromethylnaringeninsäure.

Wird kohlensaurer Baryt mit einer heissen wässrigen Lösung der Säure gekocht, so lange noch Kohlensäure entweicht, so entsteht eine wässrige Lösung von hydromethylnaringeninsaurem Baryt, die eingedampft, beim Erkalten würfelförmige Krystalle liefert.

Dieselben sind zusammengesetzt nach der Formel:

$$(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba + 2H_2O.$$

Wasserbestimmung:

0.7717 g lufttrockne Substanz gaben beim Trocknen auf 100° 0.0504 g Wasser ab.

Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	7.27	6.99 pCt.
	Gefunden	Berechnet
Ba	27.68	27.65 pCt.

Um zu dem Methyläther dieser Hydromethylnaringeninsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2.COOCH_3 & (1)\\ OCH_3 & (4)\end{matrix}$$

zu gelangen, wurden mehrere Versuche angestellt. Eine directe Methylirung der Säure durch Salzsäure in methylalkoholischer Lösung ergab nur geringe Mengen des neutralen Aethers, ebensowenig führte ein Versuch, den ungesättigten neutralen Aether durch Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur in die gesättigte Verbindung überzuführen, zum Ziel, da bei der Einwirkung von Natriumamalgam die Hauptmenge des Aethers verseift wurde. Quantitative Ausbeuten wurden durch Methylirung der Hydronaringeninsäure erhalten.

Zu diesem Zwecke wurden 1 Molekül (3 Theile) Hydronaringeninsäure mit 2 Moleküle (2 Theile) Aetzkali und 2 Moleküle (3.5 Theile) Jodmethyl unter Zusatz von wenig Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde auf 140° erhitzt.

Der Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbade unter Zusatz von Wasser vom Methylalkohol befreit, es schied sich dabei ein Oel aus. Die ganze Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Schicht abgetrennt und wiederholt mit stark verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten ein Oel, welches, da es nicht gelang, dasselbe krystallisirt zu erhalten, der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Die Hauptmenge ging dabei zwischen 265—270° über. Durch Abkühlen dieser Fraction auf 0° erstarrte sie sofort zu einer strahligen Krystallmasse. Der Schmelzpunkt der Krystalle betrug 38°.

Eine Analyse ergab die Reinheit dieses Aethers.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_3$	Gefunden
C	68.04	67.96 pCt.
H	7.22	7.51 »

Der diesem Aether entsprechende Hydromethylparacumarsäuremethyläther war noch nicht dargestellt, so dass ich denselben zum Vergleiche des obigen Aethers gewinnen musste. Ich erhielt ihn genau nach obiger Vorschrift aus Hydroparacumarsäure und fand Siedepunkt wie Schmelzpunkt übereinstimmend.

Die Identität der Naringeninsäure mit der Paracumarsäure giebt sich also auch durch die Uebereinstimmung der beiden vorher beschriebenen Verbindungen zu erkennen.

Einwirkung von Brom auf Paracumarsäure.

Eine Dibromparacumarsäure konnte trotz mannichfach veränderten Versuchsbedingungen nicht erhalten werden. Als Grund dieser Thatsache wurde die äusserst geringe Beständigkeit dieser Säure erkannt. Die wasserfreie Paracumarsäure ist nur in geringen Spuren in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform löslich. Es wurde deshalb die Bromirung durch Anreiben der Säure mittelst einer dieser Flüssigkeiten und Zusatz der berechneten Menge (1 Molekül) Brom versucht. Das gebildete Bromproduct löste sich nunmehr auf. Wurde das Lösungsmittel darauf im Vacuum verdunstet, so trat stets eine Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein, und es hinterblieb ein schmieriges Product. In einer Lösung von absolutem Aether wurde 1 Molekül Brom addirt und es konnten durch Abblasen des Lösungsmittels mit Hülfe eines Luftstromes farblose Krystalle erhalten werden, die wohl ein Dibromadditionsproduct sein konnten. Sie schmolzen bei 97—101^0 und gaben beim Trocknen fortwährend Bromwasserstoff ab. Eine Brombestimmung zeigte, dass beim Trocknen eine Zersetzung eingetreten war. Die Brombestimmung ergab 14.93 pCt. Brom, während die Formel $C_6H_4<^{CHBr\,.\,CHBr\,.\,COOH}_{OH}$ einen Gehalt von 49.38 pCt. Brom verlangt und die Formel

$$C_6H_4<^{CH\,:\,CBr\,.\,COOH}_{OH}$$

einem solchen von 32.92 pCt. Brom entspricht.

Zu einem besseren Resultate gelangt man unter Anwendung von Brom im Ueberschuss auf Paracumarsäure; dabei entsteht unter Bromwasserstoff-Entwicklung eine

Tribromparacumarsäure, $C_6H_3Br<^{CHBr\,.\,CHBr\,.\,COOH}_{OH}$.

Dieselbe wurde auf verschiedene Weise erhalten.

Nach der einen Methode wurde trockne Paracumarsäure in Eisessig gelöst nnd mit einem Ueberschuss von Brom versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade entwickelte sich alsdann Bromwasserstoff und beim Erkalten schieden sich gelbliche Krystalle aus, die nach dem Absaugen der Mutterlauge und nach dem Waschen mit Eisessig nur noch wenig gefärbt waren. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wurden sie rein weiss. Ueber Aetzkali und schliesslich über concentrirter Schwefelsäure getrocknet schmolzen die Krystalle bei 187^0. Ein Versuch, die Bromirung in absolutem Aether vorzunehmen, gelang nicht, da sich das gebildete Product stets beim Verdunsten unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzte. Einen anderen Verlauf nahm jedoch die Reaction, wenn die wasserfreie Paracumarsäure in wenig absolutem Aether gelöst wurde und auf dieselbe Brom, in Chloroform gelöst,

im Ueberschusse einwirkte. Wird alsdann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, so verdunstet zunächst der Aether und beim Erkalten scheidet sich die in Chloroform schwerer lösliche Säure aus. Durch Absaugen und Abwaschen mit wenig Chloroform wurde sie weiss und durch Umkrystallisiren aus demselben in Nadeln erhalten, die bei 188° schmolzen.

Analyse:

	Ber. für $C_9H_7Br_3O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	26.80	26.45	26.75	pCt.
H	1.76	2.22	2.00	»
Br	59.55	60.01	59.54	»

Wird Tribromparacumarsäure mit einer alkoholischen Aetzkalilösung übergossen, so findet eine heftige Reaction statt, wobei unter Abscheidung von Bromkalium sich die Flüssigkeit roth färbt. Verdünnt man nun mit demselben Volumen Wasser und neutralisirt nach dem Erkalten mit Salzsäure, so scheiden sich nach kurzer Zeit lange Nadeln ab, die die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Dieselben sind ein wenig gefärbt, werden jedoch bei einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein weiss und schmelzen bei 108°. Sie sind zu betrachten als ein

Tribromparavinylphenol,

$$C_6H_3Br<^{CHBr\,.\,CH_2Br}_{OH} = C_8H_7Br_3O\,.$$

Analyse:

	Ber. für $C_8H_7Br_3O$	Gefunden	
C	26.74	26.65	pCt.
H	1.95	1.77	»
Br	66.85	66.87	»

Dieselbe Substanz konnte noch bequemer erhalten werden, indem man direct Brom auf trockene Paracumarsäure unter Verreiben in einem Mörser einwirken liess und das Product mit alkoholischer Kalilauge, wie oben beschrieben, behandelte.

Dass dieser Körper eine Phenolhydroxylgruppe enthält, zeigt die Entstehung einer Acetylverbindung. Dieselbe,

Tribromparavinylacetylphenol, $C_6H_3Br<^{CHBr\,.\,CH_2Br}_{OC_2H_3O}$,

wurde durch Erwärmen von Acetylchlorid mit der vorhergehenden Verbindung erhalten. Beim Erkalten krystallisirte diese Verbindung aus. Aus Alkohol umkrystallisirt stellte sie bei 94° schmelzende Nadeln dar. Die Analyse stimmte auf obige Formel:

$$C_{10}H_0Br_3O_2.$$

Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_9Br_3O_2$	Gefunden
C	29.92	29.74 pCt.
H	2.24	2.04 »
Br	59.85	— »

Da die Versuche zur Gewinnung einer Bibromparacumarsäure nur negative Resultate ergeben hatten, so wurden dieselben mit der Methylparacumarsäure wiederholt, in der Voraussetzung, dass die

Bibrom-Methylparacumarsäure,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CHBr \,.\, CHBr \,.\, COOH \quad (1) \\ OCH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad (4) \end{matrix}$$

beständiger sei. Dies hat sich in der That bestätigt.

Werden gleiche Moleküle reiner bei 169° schmelzender Methylparacumarsäure und Brom (auf 1.1 Theil Säure 1 Theil Brom) in Chloroform gelöst, so entfärbt sich die Flüssigkeit.

Das Lösungsmittel konnte nicht auf dem Wasserbade verdunstet werden, da eine Bromwasserstoffentwicklung die Zersetzung des Körpers anzeigte. Wurde dasselbe jedoch mit Hülfe eines Luftstromes abgeblasen, so wurden farblose Krystalle erhalten, die auf einem Filter gesammelt und mit Chloroform gewaschen wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt beim raschen Erhitzen bei 149°, beim langsamen Erhitzen unter Zersetzung bei 168°.

Die über conc. Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde einer Analyse unterworfen. Dieselbe zeigt, dass auch diese Säure nicht sehr beständig ist, da sie schon bei wenig erhöhter Temperatur leicht Bromwasserstoff abspaltet.

Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2O_3$	Gefunden
C	35.50	36.07 pCt.
H	2.96	3.26 »
Br	47.34	46.77 »

Der Methyläther dieser Säure, der

Bibrommethylparacumarsäuremethyläther,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CHBr \,.\, CHBr \,.\, COOCH_3 \,, \\ OCH_3 \end{matrix}$$

wurde unlängst von Valentini[1]) dargestellt, indem er den durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung der Methylparacumarsäure in Methylalkohol erhaltenen neutralen Aether in einer Lösung von Chloroform mit einem Molekül Brom versetzte. Er erhielt so den bei 118° schmelzenden Bibromäther.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 1886, 8, 399.

Um auch dieses Derivat der Paracumarsäure mit dem entsprechenden der Naringeninsäure zu vergleichen, stellte ich durch Einwirkung von Brom (1.6 Theilen) auf Methylnaringeninsäuremethyläther (1.92 Theilen) in einer Lösung von Chloroform einen Bibrommethylnaringeninsäuremethyläther dar. Er zeigte genau dieselben Eigenschaften, wie der von Valentini dargestellte Bibromäther, ist in Aether und Chloroform ziemlich löslich, kann aus beiden Lösungsmitteln umkrystallisirt werden und wird schon durch Wasser zersetzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 118°.

Analyse:

	Berechnet für $C_{11}H_{12}Br_2O_3$	Gefunden
Brom	45.45	45.44 pCt.

Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf den Bibromäther konnte die Entstehung zweier Säuren nachgewiesen werden; die eine ist in heissem Wasser löslich und schmilzt bei 158—168°; die andere ist in heissem Alkohol löslich und schmilzt bei 127—132°. Beide krystallisiren in Nadeln. Einem Studium dieser beiden Säuren musste ich vorläufig entsagen, da dasselbe eine grössere Menge des Bibromäthers erforderte und mein Material ziemlich erschöpft war.

Eine merkwürdige Umwandlung erleidet die Bibrommethylparacumarsäure durch wässrige Kalilauge.

Während die entsprechende Orthoverbindung Methylbromcumarinsäure und schliesslich Methylcumarilsäure unter Abspaltung von 1 resp. 2 Molekülen Bromwasserstoff liefert, wird hier 1 Molekül Bromwasserstoff und 1 Molekül Kohlensäure abgespalten, und es bildet sich ein

Bromparavinylanisol,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH\,.\,CHBr \\ OCH_3 \end{matrix}.$$

Dasselbe stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 54.5° schmelzende Blättchen dar, die einen angenehmen Geruch und Geschmack nach Anis und Fenchel besitzen. Mit Wasserdämpfen ist das Product flüchtig und konnte somit direct durch Erwärmen der Bibrommethylparacumarsäure mit 30 pCt. Kalilauge unter gleichzeitigem Durchleiten eines Wasserdampfstromes erhalten werden. Schon im Kühler erstarrte das Oel zu Blättchen, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 54.5° schmolzen. Wurde die alkoholische Mutterlauge eingedampft, so hinterblieb wenig eines flüchtigen Oeles, dessen geringe Menge zu einer Analyse nicht ausreichte. Auch das Filtrat der in der Vorlage gesammelten Flüssigkeit ergab, mit Aether ausgeschüttelt, nur Spuren eines Rückstandes. Als charakteristische Reaction zeigt die Substanz beim Behandeln mit kalter conc. Schwefelsäure eine Rothfärbung.

Analyse:

	Ber. für C_9H_9BrO	Gefunden
C	50.70	50.39 pCt.
H	4.23	4.73 »
Br	37.56	37.53 »

Wirkt Brom im Ueberschuss auf eine Lösung von Methylparacumarsäure in Chloroform ein, so entsteht

Tribrommethylparacumarsäure,

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}CH_3Br\,.\,CHBr\,.\,COOH\\OCH_3\end{matrix}.$$

Dieselbe wird am besten dargestellt, indem man die Methylparacumarsäure mit Chloroform zu einem dünnen Brei verreibt, in einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und so lange eine concentrirte Lösung von Brom in Chloroform zusetzt, bis die Flüssigkeit sich zu färben beginnt. Es ist alsdann eine vollständige Lösung eingetreten, und beim Erkalten scheidet sich die Tribromparacumarsäure in kleinen Krystallen ab, die mit Chloroform gewaschen wurden. Aus Chloroform oder Aether umkrystallisirt, stellen sie bei 162⁰ schmelzende Nadeln dar, die von Wasser und Alkohol zersetzt werden.

Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_9Br_3O_3$	Gefunden
C	28.78	28.66 pCt.
H	2.16	2.81 »
Br	57.55	57.61 »

Auch diese Säure lieferte, mit wässeriger, 30procentiger Kalilauge erwärmt, eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz, die jedoch nicht mehr den Geruch und den Geschmack nach Anis zeigte. Die Darstellung geschah ebenso, wie bei der Bibrommethylsäure angegeben wurde. Die im Kühler erstarrten Krystallblättchen schmelzen, aus Alkohol umkrystallirt, bei 75⁰.

Eine Brombestimmung ergab die Formel für ein Bromparacetylenanisol von der Zusammensetzung C_9H_7BrO.

Brombestimmung:

	Ber. für C_9H_7BrO	Gefunden
Br	37.91	37.95 pCt.

Es ist also durch die Einwirkung von Aetzkali ein Austritt von 1 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Bromwasserstoff erfolgt.

Die Formel obiger Verbindung entspricht der Constitution

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}C\vdots CH & (1)\\OCH_3 & (4)\end{matrix}.$$

Als ein Acetylenderivat musste diese Verbindung mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen Niederschlag bilden.

Derselbe wurde in der That erhalten durch Lösen des Acetylenproductes in Alkohol und Zusatz einer alkoholischen Kupferchlorürammoniaklösung, besitzt eine grünlichgelbe Farbe und verpufft beim Erhitzen schwach.

Die bei der Einwirkung von Brom auf Orthocumarsäure und Methylorthocumarsäure entstehenden Producte hat Perkin[1]) eingehend studirt; dieselben entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Bromproducten der Parareihe, zeigen jedoch ein verschiedenes Verhalten gegen Kalilauge.

Während die Orthoderivate zunächst Cumarilsäuren und diese erst durch Destillation mit Aetzkalk Cumarone liefern, so spalten die Paraderivate sofort schon Kohlensäure ab, und es entstehen dabei keine Cumarone, sondern Phenolderivate.

Berlin, den 12. August 1887.

---

532. H. v. Pechmann: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Es scheint, namentlich im Hinblick auf die Ausführungen von Raschig[2]), eine allgemeine Reaction an Stickstoff gebundener Hydroxyle zu sein, unter dem Einfluss von schwefliger Säure in Sulfogruppen überzugehen. Diese Annahme findet auch in dem Verhalten der Isonitrosoverbindungen gegen schweflige Säure Bestätigung.

Lässt man schweflige Säure in Form eines sauren Alkalisalzes bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Nitrosoverbindung, z. B. Benzaldoxim einwirken, so tauscht letzteres seine Hydroxylgruppe gegen den Schwefelsäurerest aus, während gleichzeitig ein zweites Molekül Bisulfit additionell gebunden wird, was eine Verwandlung der doppelten Kohlenstoff-Stickstoffbindung in die einfache zur Folge

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1870, 368 und Transact. 39, 416.

[2]) Diese Berichte XX, 587.

haben dürfte. Der geschilderte Vorgang wird durch folgende Gleichung verdeutlicht:

$$C_6H_5 . CH : NOH + 2SO_3NaH = \underset{\textstyle NaO_3S\quad\ }{C_6H_5 . \overset{}{CH}} . \underset{\textstyle H}{N} . SO_3Na + H_2O.$$

Die neue Verbindung kann als ein Additionsproduct von Bisulfit und dem Natriumsalz der Benzalimidosulfonsäure $C_6H_5 . CH = N . SO_3H$ angesprochen werden. Sie ist eine gut krystallisirende Substanz und hauptsächlich durch ihren beim Erwärmen mit verdünnten Säuren stattfindenden quantitativen Zerfall in Benzaldehyd, schwefelsaures Natrium, schweflige Säure und Ammoniak charakterisirt:

$$C_6H_5 . \underset{\textstyle NaO_3S}{CH} . \underset{\textstyle H}{N} . SO_3Na + 2H_2O = C_6H_5 . COH + SO_4Na_2 + SO_3(NH_4)H,$$

eine Spaltung, durch welche die Constitution der Verbindung als festgestellt betrachtet werden kann. Orientirende Versuche mit anderen Nitrosoverbindungen haben ergeben, dass dieselben sich unter den angegebenen Bedingungen mit Alkalibisulfiten zu Verbindungen vereinigen, welche dieselben Zersetzungserscheinungen wie das Benzaldoximderivat zeigen und demnach wohl eine analoge Constitution besitzen.

Ueber das Verhalten von Nitrosokörpern gegen schweflige Säure liegen zwei Beobachtungen vor. Vor längerer Zeit führte Baeyer[1]) die Nitrosobarbitursäure, $CO<^{NH . CO}_{NH . CO}>C = NOH$ durch Erwärmen mit Ammoniumsulfit in Thionursäure $CO<^{NH . CO}_{NH . CO}>CH . NH . SO_3H$ über, während neuerdings, gleichzeitig mit den hier zu beschreibenden Versuchen Claisen und Manasse[2]) das Nitrosoacetophenon $C_6H_5 . CO . CH = NOH$ durch schweflige Säure in eine Substanz, welcher sie die Zusammensetzung $C_6H_5 . CO . CH_2 . NH . SO_3H$ beilegen, verwandelten. In beiden Fällen erfolgte demnach ausser der Vertretung des Hydroxyls durch die Sulfogruppe die Anlagerung von Wasserstoff, während unter den von mir eingehaltenen Bedingungen eine solche reducirende Wirkung der schwefligen Säure ausgeschlossen ist.

Nachdem durch das Studium des Benzaldoximderivates der Mechanismus seiner Bildung und seines Zerfalles als aufgeklärt gelten durfte, waren es vor Allem die Nitrosoketone, welche bezüglich ihres Verhaltens gegen saure schwefligsaure Alkalien zu einer näheren Untersuchung einluden. Bis jetzt konnte die Reaction nur bei dem Nitrosoaceton etwas eingehender verfolgt werden. Dabei zeigte sich,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 127, 210.

[2]) Diese Berichte XX, 2198.

dass der genannte Körper in demselben Sinne wie Benzaldoxim mit Bisulfit reagirt, gleichzeitig aber unter dem Einfluss der Ketongruppe ein drittes Molekül Sulfit bindet nach der Gleichung:

$$CH_3 . CO . CH : NOH + 3 SO_3HNa$$
$$= CH_3 . CHO . CH . N . SO_3Na + H_2O$$
$$\quad / \qquad / \qquad \backslash$$
$$SO_3Na \quad SO_3 \quad NaH$$

Dieses Sulfosalz erleidet beim Erwärmen mit Säuren die typische Spaltung, indem es in schwefelsaures und schwefligsaures Natrium, schwefligsaures Ammonium und Methylglyoxal, den Aldehyd der Brenztraubensäure, im Sinne folgender Gleichung zerfällt:

$$CH_3 . CHO . CH.N . SO_2Na + H_2O = CH_3 . CO . COH$$
$$\quad / \qquad / \qquad \backslash$$
$$SO_3Na \quad SO_3Na \quad H$$
$$+ SO_4Na_2 + SO_3HNa + SO_3H(NH_4).$$

Wenn es auch noch nicht glückte, den genannten Aldehyd zu isoliren, so war es doch möglich, ihn in Form der Phenylhydrazinverbindung und des Chinoxalins zu fassen und dadurch etwaige Zweifel an seiner Entstehung zu beseitigen.

Die angeführten Beobachtungen erwecken die Hoffnung, dass weitere Versuche mit Nitrosoketonen eine brauchbare Methode zur Gewinnung der α-Ketonaldehyde und der lange vergeblich gesuchten α-Diketone der Fettreihe kennen lehren werden.

Benzaldoxim und Natriumbisulfit.

Schüttelt man reines, aldehydfreies Benzaldoxim mit der zehnfachen Menge circa 30 procentiger Natriumbisulfitlösung, so vereinigen sich beide Körper unter denselben Erscheinungen, welche bei der Bildung der Additionsproducte von Benzaldehyd und Alkalibisulfiten beobachtet werden. Die Masse erwärmt sich nicht unbedeutend und erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei glänzender, farbloser Krystalle. Zur Reinigung werden dieselben abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und dann einige Male dadurch umkrystallisirt, dass man die auf 50—60° erwärmte wässerige Lösung bis zur Trübung mit Alkohol versetzt. Man erhält so eine leichte, aus weissen Nädelchen bestehende Krystallmasse, welche lufttrocken die Zusammensetzung $C_6H_5 . CH(SO_3Na) . NH(SO_3Na) + 3 H_2O$ besitzt.

Ber. für $C_7H_{13}Na_2NS_2O_9$		Gefunden			
C	23.0	22.7		—	pCt.
H	3.6	3.4		—	»
Na	12.6	12.4	12.5	12.7	»
N	3.8	3.9		—	»
S	17.5	17.1		—	»

Das Krystallwasser entweicht ziemlich leicht, wie aus einer Metallbestimmung der exsiccatortrocknen Substanz hervorgeht.

Ber. für $C_7H_7Na_2NS_2O_6$		Gefunden
Na	14.8	14.3 pCt.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. Sie zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Verdünnte Säuren und kohlensaure Alkalien wirken in der Kälte nur langsam ein, beim Erwärmen erfolgt sofortige Spaltung in die Bestandtheile; Alkalien zersetzen schon in der Kälte. Die Natur dieser Zersetzung, welche bereits oben erläutert wurde, ist einer analytischen Controlle unterworfen worden, indem die gebildete schweflige Säure jodometrisch und die Gesammtsäure acidimetrisch bestimmt wurden. In der That ergab der Versuch, dass wie es die obengegebene Zersetzungsgleichung verlangt, die Hälfte des in der Substanz enthaltenen Schwefels als schweflige Säure, ein Viertel des Gesammtschwefels als freie, acidimetrisch bestimmbare Säure auftritt.

Berechnet für die wasserhaltige Substanz		Gefunden	
S als SO_2	8.8	8.6	8.8 pCt.
S als freie Säure	4.4	4.2	4.1 »

Acetoxim und Natriumbisulfit.

Acetoxim löst sich in Bisulfit unter starker Wärmeentwickelung zu einer wasserklaren Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von Alkohol und einigen Tropfen Essigsäure, welche letztere das Ausfallen von schwefligsaurem Natrium verhindert, ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel zu Boden fällt. Die neue Verbindung kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden und wird ganz analog dem Benzaldoximbisulfit durch verdünnte Säuren in Aceton, Schwefelsäure, schweflige Säure und Ammoniak zerlegt.

Nitrosoaceton und Bisulfit.

Nitrosoaceton wird von Bisulfit unter Erwärmung zu einer gelblichen, nach längerem Stehen farblos werdenden Flüssigkeit gelöst, aus welcher durch Essigsäure und Alkohol das neue Produkt als schweres, farbloses, bei anhaltender Kälte erstarrendes Oel abgeschieden wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man ein lockeres, aus weissen Nadeln bestehendes Krystallpulver, welches wahrscheinlich die Zusammensetzung $CH_3 . C(HO)(SO_3Na) . CH(SO_3Na) . NH(SO_3Na) + 3H_2O$ besitzt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. In Folge der Leichtigkeit, mit welcher es verwittert, fehlen bis jetzt genaue analytische Zahlen, doch

spricht für obige Formel die Mehrzahl der Analysen, von denen vorläufig Metall- und Stickstoffbestimmung mitgetheilt seien:

	Berechnet	Gefunden
Na	15.8	15.4 pCt.
N	3.2	3.6 »

Dass indessen zweifellos eine Verbindung vom Typus des Benzalimidosulfonsäurebisulfites vorliegt, folgt aus der oben bereits formulirten Spaltung in Schwefelsäure, schweflige Säure, Ammoniak und Methylglyoxal, welche sie durch verdünnnte Säuren erleidet. Von diesen Spaltungsproducten wurde das Ammoniak einmal quantitativ bestimmt:

	Berechnet für die obige Formel	Gefunden
NH_3	3.9	4.3 pCt.

Die übrigen wurden durch qualitative Reactionen nachgewiesen. Das Methylglyoxal liegt bis jetzt nur in wässeriger Lösung vor. Es kann von demselben einstweilen mitgetheilt werden, dass es eine sehr leicht in Wasser lösliche, mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz ist, welche ammoniakalische Silberlösung reducirt, fuchsinschweflige Säure sofort färbt, durch Mineralsäuren langsam, durch Alkalien schnell unter Gelbfärbung (Milchsäure?) zersetzt wird. Es verbindet sich leicht mit Phenylhydrazin und Toluylendiamin und lässt sich durch diese Substanzen in seinen Lösungen nachweisen.

Phenylhydrazinverbindung des Methylglyoxals,

$$\begin{array}{l} CH{=\!=\!=}N_2H\,.\,C_6H_5 \\ \quad\vdots \\ C(CH_3){=}N_2H\,.\,C_6H_5 \end{array}.$$

Diese Verbindung wird durch gelindes Erwärmen der wässerigen Methylglyoxallösung mit essigsaurem Phenylhydrazin als ein gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Condensationsproduct in feinen, gelben Nadeln, welche bei 145^0 schmelzen.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4$	Gefunden
N	22.2	22.3 pCt.

Derselbe Körper entsteht durch Erwärmen von Nitrosoaceton mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung; ein auf die Weise dargestelltes Präparat enthielt 22.3 pCt. Stickstoff[1]). Es geht

---

[1]) Dieser Vorgang beruht natürlich auf der Verdrängung der Oximidogruppe durch Phenylhydrazin und ist, wie schon Just (diese Berichte XIX, 1205) vermuthete, eine allgemeine Reaction der Isonitrosoverbindungen, welche zu deren Unterscheidung von den eigentlichen Nitrosokörpern benutzt werden kann. Erwärmt man Benzaldoxim mit überschüssigem Phenylhydrazin in

daraus hervor, dass die Bildung dieses Körpers nur dann eine Bedeutung für den Nachweis des Methylglyoxals besitzt, wenn man sich vorher von der Abwesenheit von Nitrosoaceton überzeugt hat.

Methyltoluchinoxalin, $\begin{matrix} CH{=\!=\!=}N \\ \vdots \\ C(CH_3){=\!=}N \end{matrix}\!>\!C_6H_3 \,.\, CH_3$.

Erwärmt man die methylglyoxalhaltige Flüssigkeit mit Toluylendiamin in neutraler oder schwach saurer Lösung, so erhält man obige Verbindung mit allen von Hinsberg[1]) dafür angegebenen Eigenschaften, Schmelzpunkt 54°, Siedepunkt 266—268°.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2$		Gefunden
C	75.95	75.7 pCt.
H	6.3	6.5 »
N	17.7	18.05 »

Da das Condensationsproduct auch bei der Einwirkung von Toluylendiamin auf Nitrosoaceton entsteht (und es scheint diese Bildungsweise des Chinoxalins auf einer allgemeinen Reaction der α-Nitrosoketone zu beruhen), so kann sein Auftreten ebenfalls nur bei der Abwesenheit des Nitrosoketons für das Vorhandensein von Methylglyoxal beweiskräftig sein.

Die Untersuchung über das Verhalten der Nitrosoketone gegen schwefligsaure Alkalien wird fortgesetzt.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem Assistenten Hrn. Dr. M. Philip für die eifrige und sachkundige Unterstützung, deren ich mich bei der Ausführung der beschriebenen Versuche zu erfreuen hatte, meinen Dank auszusprechen.

essigsaurer Lösung, so erstarrt nach einigen Augenblicken die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Benzalphenylhydrazin; unter denselben Bedingungen reagiren auch Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin lebhaft mit Phenylhydrazin.

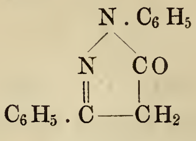
[1]) Ann. Chem. Pharm. 237, 368.

533. L. Knorr und C. Klotz: Pyrazolonderivate aus Benzoylessigester.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium Würzburg.]

(Eingegangen am 12. August.)

Der Benzoylessigester reagirt ähnlich dem Acetessigester[1]) mit Phenylhydrazin unter Bildung eines Pyrazolderivates, des (1 : 3)-Diphenylpyrazolons[2]) der Formel:



Die Reaction verläuft nach der Gleichung

$$C_{11}H_{12}O_3 + C_6H_8N_2 = C_{15}H_{12}N_2O + H_2O + C_2H_6O$$

und vollendet sich hier ohne äussere Wärmezufuhr, also noch leichter als beim Acetessigester.

In gleicher Weise wurden früher aus dem Succinylobernsteinsäureester durch Knorr und Bülow[3]) und aus dem Oxalessigester durch W. Wislicenus[4]) Pyrazolonderivate gewonnen.

Die Pyrazolonbildung scheint demnach eine für die Ketonsäureester der Formel

$$R . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5$$

charakteristische Reaction zu sein.

Nachdem der Eine[5]) von uns früher ausführlich gezeigt hat, dass allgemein die primären und symmetrischen secundären Hydrazine ebenso wie das Phenylhydrazin zur Pyrazolonbildung befähigt sind und dass an Stelle des Acetessigesters auch substituirte Acetessigester, wie Nitrosoacetessigester, Methylacetessigester, Dimethylacetessigester, Acetbernsteinsäureester, Diacetbernsteinsäureester in die Reaction eintreten können und zu Pyrazolonderivaten führen, welche sich von der Muttersubstanz, dem Phenylmethylpyrazolon durch Substitution der Methylengruppe ableiten, so ist jetzt erwiesen, dass sich direct durch Synthese Pyrazolonderivate darstellen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 137.

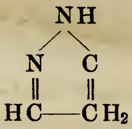
[2]) Vide Nomenklatur der Pyrazolderivate, Ann. Chem. Pharm. 238, 145.

[3]) Diese Berichte XVII, 2053.

[4]) Diese Berichte XIX, 2327.

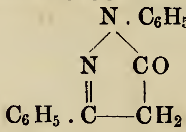
[5]) Ann. Chem. Pharm. 238, 137.

lassen, in welchen alle 4 Wasserstoffatome des Pyrazolonkerns



durch beliebige Kohlenwasserstoffreste substituirt sind.

Diphenylpyrazolon,



Mischt man äquivalente Mengen Benzoylessigester und Phenylhydrazin, so erwärmt sich die Masse freiwillig und trübt sich durch Ausscheidung von Wasser. Auf Zusatz von Aether erstarrt sie dann zu einem Brei von Krystallen, die aus Weingeist umkrystallisirt den Schmelzpunkt 137° und die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}N_2O$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	76.2	76.5 pCt.
H	5.1	5.5 »
N	11.9	11.8 »

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, das dem Phenylhydrazinacetessigester entsprechende Zwischenproduct

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \,.\, \underset{\cdot\cdot}{C} \,.\, CH_2 \,.\, CO_2C_2H_5 \\ N_2H \,.\, C_6H_5 \end{array}$$

zu fassen.

Das Diphenylpyrazolon löst sich sehr schwer in Wasser, schwierig in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol.

Es ist zugleich Säure und Base. Der saure Charakter ist sehr schwach ausgeprägt.

1 Molekül bedarf zur völligen Lösung mehr als 10 Moleküle Aetzkali, da die Alkalisalze durch Wasser dissociirt werden und in Lösung nur bei Gegenwart überschüssigen Alkalis existenzfähig sind.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus heisser Salzsäure in weissen Nädelchen; es ist in Alkohol leicht löslich.

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2OHCl$	Gefunden
Cl	13.0	12.8 pCt.

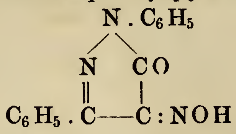
Das saure Sulfat wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether als schneeweisses Krystallpulver vom Zersetzungspunkt 237° gefällt. Die Analyse bestätigte die Formel $C_{15}H_{12}N_2O \,.\, H_2SO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	9.6	9.6 pCt.

Das Diphenylpyrazolon theilt die Reactionsfähigkeit des Phenylmethylpyrazolons.

Wir haben uns hier darauf beschränkt, die Einwirkung der salpetrigen Säure, des Diazobenzolchlorids, Benzaldehyds, Phenylhydrazins und Jodmethyls zu studiren.

Isonitrosodiphenylpyrazolon,

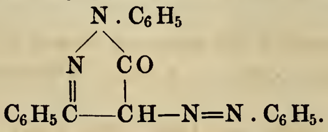


Die alkalische Lösung des Diphenylpyrazolons, vermischt mit einer Lösung von überschüssigem Natriumnitrit, wurde in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei sich der Nitrosokörper als voluminöser rother Niederschlag ausschied, der mit Wasser gewaschen und für die Analyse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die Substanz schmilzt unscharf bei 197—200° zu einer braunrothen Flüssigkeit. Die Analyse bestätigte die Formel $C_{15}H_{11}N_3O_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	67.9	67.7 pCt.
H	4.2	4.4 »
N	15.5	15.8 »

Diphenylpyrazolonazobenzol,



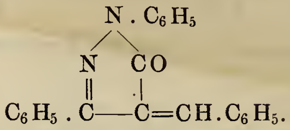
Lässt man zur Eisessiglösung des Diphenylpyrazolons unter Kühlung eine Lösung von Diazobenzolchlorid fliessen, so scheidet sich das Diphenylpyrazolonazobenzol in orangerothen Flocken ab, die aus Eisessig umkrystallisirt verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkt 170 bis 171° darstellen.

	Ber. für $C_{21}H_{16}N_4O$	Gefunden
N	16.5	16.5 pCt.

Das Diphenylpyrazolonazobenzol gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen dem Phenylmethylpyrazolonazobenzol [1]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 183

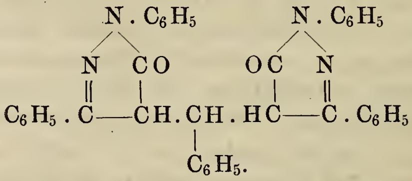
Benzylidendiphenylpyrazolon,



Diese Verbindung erhält man beim Erhitzen von Diphenylpyrazolon mit überschüssigem Benzaldehyd. Sie bildet ein dunkelrothes Krystallpulver, das aus Eisessig umkrystallisirt in zarten Nädelchen gewonnen wird, die bei 147° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen.

Ber. für $C_{22}H_{16}N_2O$		Gefunden
N	8.6	8.8 pCt.

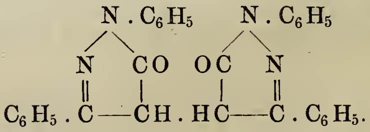
Benzyliden-bis-diphenylpyrazolon[1]),



Erhitzt man Benzaldehyd mit überschüssigem Diphenylpyrazolon oder behandelt man das Benzylidendiphenylpyrazolon mit Substanzen, die sich mit Benzaldehyd verbinden z. B. mit Phenylhydrazin oder mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man das farblose Benzyliden-bis-diphenylpyrazolon, welches sich von dem Benzylidendiphenylpyrazolon durch seinen sauren Charakter unterscheidet, aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt bei ca. 220° schmilzt und mit Benzaldehyd erwärmt, wieder das rothe Benzylidendiphenylpyrazolon entstehen lässt.

Ber. für $C_{37}H_{28}N_4O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.
N	10.0	9.9	9.8 pCt.

Bis-diphenylpyrazolon,



In gleicher Weise wie das Phenylmethylpyrazolon wird auch das Diphenylpyrazolon durch kochendes Phenylhydrazin oxydirt, welch'

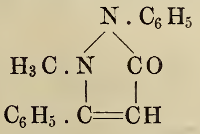
[1]) Vide Nomenclatur der Pyrazolderivate, Ann. Chem. Pharm. 238, 155, Anmerkung.

letzteres dabei in Anilin und Ammoniak verwandelt wird. Es entsteht dabei aus dem Diphenylpyrazolon das um ein Wasserstoffatom ärmere Bis-diphenylpyrazolon, das mit Alkohol ausgekocht und mehrmals aus alkalischer Lösung durch Essigsäure ausgefällt auf die Formel $C_{30}H_{22}N_4O_2$ stimmende Zahlen gab.

	Berechnet	Gefunden
C	76.6	76.5 pCt.
H	4.7	4.9 »
N	11.9	11.9 »

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt über dem Siedepunkt der Schwefelsäure; ihr gesammtes Verhalten gleicht dem des Bis-phenylmethylpyrazolons.

Diphenylmethylpyrazolon,



Diese, dem Antipyrin analog constituirte Verbindung wird erhalten, wenn man das Diphenylpyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt.

Die hellgefärbte Reactionsmasse wird zweckmässig mit schwefliger Säure bis zur Entfernung des Methylalkohols und Jodmethyls gekocht, wobei sich das Diphenylmethylpyrazolon als gelbes Oel ausscheidet, das in Aether aufgenommen und aus diesem in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 150° krystallisirt erhalten werden kann.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{16}H_{14}N_2N$.

	Berechnet	Gefunden
C	76.8	76.85 pCt.
H	5.6	5.8 »
N	11.2	11.3 »

Das Diphenylmethylpyrazolon löst sich schwierig in kochendem Wasser und lässt sich daraus gut umkrystallisiren; es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroïn und auch in Aether, in welchem es sich im öligen Zustand (vergl. Darstellung) leicht aufnehmen lässt.

Das Chlorhydrat des Diphenylmethylpyrazolons erhält man in hübschen atlasglänzenden Nädelchen, wenn man die Lösung der Base in überschüssiger heisser Salzsäure langsam erkalten lässt. Das Salz dissociirt in Berührung mit Wasser und musste daher für die Analyse

mit Salzsäure ausgewaschen werden. Trotzdem wurde der Chlorgehalt etwas zu niedrig gefunden.

	Ber. für $C_{16}H_{15}N_2OCl$	Gefunden
Cl	12.3	11.7 pCt.

Das ferrocyanwasserstoffsaure Salz erhält man auf Zusatz von Ferrocyankaliumlösung zur salzsauren Lösung der Base als weissen krystallinischen Niederschlag. Es zersetzt sich bei 280° und besitzt die Formel

$$(C_{16}H_{14}N_2O)_2H_4Fe(CN)_6.$$

	Berechnet	Gefunden
Fe	7.8	7.8 pCt.

Das Pikrat wird in Form gelber Prismen gewonnen, wenn man die Base mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zusammenbringt. Es schmilzt bei 170° und zersetzt sich bei circa 220° unter Gasentwickelung.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
N	14.6	14.7 pCt.

Das Diphenylmethylpyrazolon verhält sich dem Antipyrin im Ganzen ähnlich, unterscheidet sich von diesem aber durch seinen schwach basischen Charakter.

Die schönen Reactionen des Antipyrins mit salpetriger Säure und mit Eisenchlorid sind beim Diphenylpyrazolon viel weniger charakteristisch.

Mit Brom in Chloroformlösung zusammengebracht verwandelt sich das Diphenylmethylpyrazolon in ein öliges Bromadditionsproduct, das in Berührung mit Wasser Bromwasserstoff abspaltet und in ein Bromsubstitutionsproduct der Formel $C_{16}H_{13}N_2OBr$ übergeht, welches aus Wasser krystallisirt zwischen 110 und 120° schmilzt.

	Berechnet	Gefunden
Br	24.3	24.2 pCt.

534. Ferd. Fischer: Zur Untersuchung von Generatorgas und Wassergas.

(Eingegangen am 15. August.)

Für die gewöhnliche Betriebsaufsicht bei Gasfeuerungen genügt die Bestimmung von Kohlensäure, neben Kohlenoxyd und Sauerstoff mit dem früher[1]) beschriebenen Apparate, da ja nur darauf zu sehen ist, dass die Generatorgase möglichst wenig Kohlensäure neben viel Kohlenoxyd, die Verbrennungsgase aber möglichst viel Kohlensäure, wenig Sauerstoff, aber kein Kohlenoxyd enthalten. Ungenaue Bestimmungen des Wasserstoffes und Methans (z. B. mit der Bunte'schen Bürette) sind werthlos [2]).

Zur genauen Untersuchung von Generatorgas und Wassergas empfehle ich den auf Seite 2552 abgebildeten Apparat.

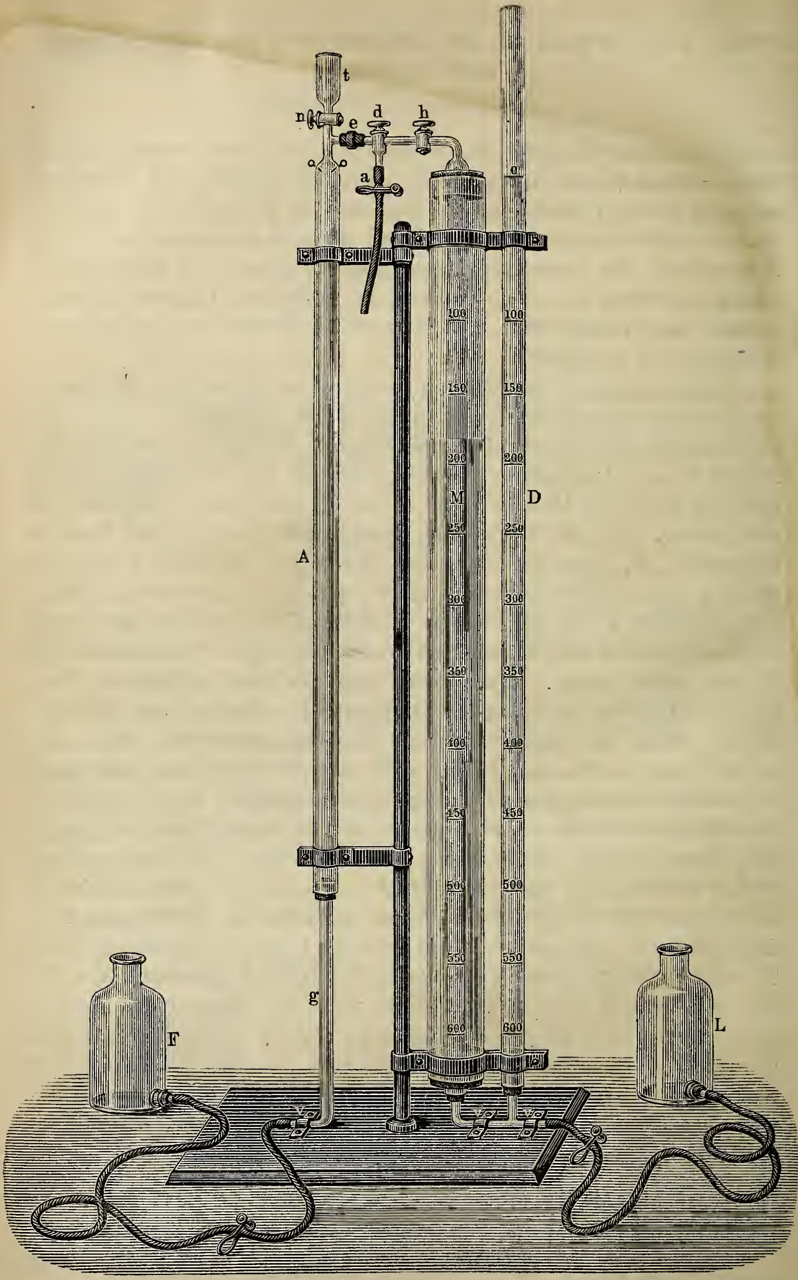
Man füllt Arbeitsrohr *A* und Messrohr *M* durch Heben der Flaschen *F* und *L* mit Quecksilber. Dieses geschieht am bequemsten, indem man bei geöffneten Hähnen *h* und *d* erst *M* füllt, dann *h* schliesst und *d* so stellt, dass die Verbindung zwischen Schlauch *a* und Rohr *A* hergestellt ist; man läst dann das Quecksilber im Rohr *A* bis zum Rohre *e* steigen, füllt Trichter *t* mit Wasser, lässt dieses durch Hahn *n* und Schlauch *a* bis auf wenige Tropfen abfliessen, so dass nach Schliessen von *n* und des Quetschhahnes auf *a* das Schlauchende mit Wasser gefüllt bleibt. Nun steckt man das eine ausgezogene Ende der die Gasprobe enthaltenden Glaskugel [3]) unten in den Schlauch hinein, bricht die Spitze innerhalb des Schlauches ab, taucht das andere Ende in Wasser, bricht auch hier die Spitze ab, und saugt die Gasprobe durch Senken der Quecksilberflasche *F* nach *A* herüber. Nun dreht man Hahn *d* und *h* um 90°, treibt durch Heben der Quecksilberflasche *F* und Senken der anderen Flasche *L* die erforderliche Menge des Gases in das Messrohr *M* und schliesst *h*. Ist im Rohre *A* ein Gasrest und übergesogenes Wasser enthalten, so drückt man diese durch Hahn *d* nach aussen. Nun wird die Gasprobe gemessen, durch Trichter *t* 0.8 bis 1 ccm Kalilauge in das Rohr *A* gelassen, dann die Gasprobe aus *M* nach *A* übergeführt, nach der Bindung der Kohlensäure wieder nach *M* (bis die Kalilauge eben *d* berührt) und wieder gemessen. Vermuthet man die Gegenwart von Sauerstoff, so lässt man durch *t* etwa 0.5 ccm Pyrogallussäurelösung nach *A* eintreten und dann die Gasprobe, um in bekannter Weise den Sauerstoff zu bestimmen.

---

[1]) Jahresber. der chem. Technolog. 1880, S. 231.

[2]) Vgl. Zeitschr. für die chem. Industrie, 1887, Bd. 1, S. 6; Bd. 2, S. 60.

[3]) Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, (Braunschweig 1887) S. 222.


t
n
e
d
h
a
c
A
M
D
g
F
L
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600

Um nun die brennbaren Gase zu bestimmen, wird das Rohr *A* gereinigt, indem man durch Trichter *t* Wasser eingiesst, die Quecksilberflasche *F* senkt, dann hebt, so dass die Waschflüssigkeit durch Hahn *d* und Schlauch *a* abfliesst. Nach beendeter Reinigung lässt man durch Schlauch *a* in das Rohr *A* reinen (elektrolytischen) Sauerstoff[1]) treten, stellt die Hähne *d* und *h* so, dass durch Heben der Flasche *F* und Senken der anderen Flasche *L* die erforderliche Menge Sauerstoff[2]) in das Rohr *M* tritt; etwaiger Ueberschuss wird durch *d* entfernt. Nach geschehener Messung drückt man das Gasgemisch nach *A*, lässt den Funken überspringen, bestimmt in bekannter Weise die Contraction, die gebildete Kohlensäure und den Stickstoff und berechnet in früher angegebener Weise[3]).

Generatorgas aus Steinkohlen und aus Holz hatten z. B. folgende Zusammensetzung:

	Steinkohlengas	Holzgas
Kohlensäure	5.06	6.95 pCt.
Kohlenoxyd	21.58	28.60 »
Methan	2.91	2.20 »
Wasserstoff	5.66	8.54 »
Stickstoff	64.79	53.71 »
	100.00	100.00 pCt.

Wassergas aus Essen dagegen:

Kohlensäure	2.71 pCt.
Kohlenoxyd	43.75 »
Methan	0.31 »
Wasserstoff	49.17 »
Stickstoff	4.06 »
	100.00 pCt.

Ausführlich wird die Wassergasfrage in einem der nächsten Hefte der Zeitschr. für die chem. Industrie besprochen werden.

---

1) Bequem mit Hülfe des A. W. Hofmann'schen Apparates (A. W. Hofmann: Einleitung in die moderne Chemie, 1869, S. 62).

2) Auf 100 Vol. Generatorgas 20 bis 25 Vol. Sauerstoff, auf 100 Vol. Wassergas 40 bis 50 Vol. Sauerstoff und 80 bis 100 Vol. atmosphärische Luft.

3) Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, (Braunschweig 1887) S. 238 und 297.

535. Carl Friedheim: Ist von der Pfordten's Ag_4O eine chemische Verbindung?

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die viel erörterte und bestrittene Frage der Existenz des Silberoxyduls und seiner Verbindungen ist durch die von Hrn. von der Pfordten in diesen Berichten XX, 1458—1474 mitgetheilte Arbeit in ein neues und dem Anscheine nach vielversprechendes Stadium getreten.

Nach zwei vom Verfasser aufgefundenen Methoden, bezüglich derer auf das Original verwiesen sein möge, gelingt es, Körper zu erhalten, die bei der Zersetzung mit Alkalien, das Silberoxydul, »einen tiefschwarzen, amorphen Körper,« geben.

Die Zusammensetzung desselben kann, da ohne Zersetzung kein Trocknen desselben möglich ist, nur durch Bestimmung des Verhältnisses von Silber zu Sauerstoff in dem noch feuchten Präparate ermittelt werden. Es geschieht dies dadurch, dass eine Portion Oxydul unter Umrühren in eine Mischung eines Ueberschusses von titrirter Permanganatlösung eingetragen wird. Die verbrauchte Menge Permanganat erfährt man durch Zurücktitriren mit schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, darauf in derselben Flüssigkeit durch Titration mit Rhodanammonium die Menge des Silbers.

Es wird so das Verhältniss Ag : O = 4 : 1.07, 4 : 1.05, 4 : 1.07 gefunden.

Ist nun diese Methode ein Beweis dafür, dass der Körper wirklich eine chemische Verbindung und kein Gemenge von Silber mit Silberoxyd ist?

Nein! denn nach den von Hrn. von der Pfordten im Eingange seiner Arbeit zusammengestellten — übrigens altbekannten und befolgten — Sätzen, die die Kriterien zur Unterscheidung einer chemischen Verbindung von einem Gemenge enthalten, sollen: (No. 2)

> »die Eigenschaften des betreffenden Körpers sich scharf
> »von denen unterscheiden, welche den eventuell das Gemenge
> »bildenden Stoffen zukommen.«

Dies ist hier aber durchaus nicht der Fall; denn metallisches Silber wird von Kaliumpermanganat leicht oxydirt, eine Thatsache, die Hrn. von der Pfordten vollständig entgangen ist, denn er behauptet das Gegentheil; es heisst S. 1467 »metallisches Silber bleibt unter diesen Umständen vollständig ungelöst«, was S. 1469 bekräftigt wird.

Rührt man nach Stass dargestelltes fein vertheiltes Silber in mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) angesäuertem Wasser auf und lässt verdünnte Kaliumpermanganatlösung zutropfen, so ver-

schwindet zuerst langsam, dann schneller — ähnlich wie bei der Oxalsäuretitration — die Rothfärbung und das Silber geht quantitativ in Lösung. Beim plötzlichen Zusatz einer grösseren Menge von Permanganat bildet sich über dem Silber eine braunrothe Färbung, aus welcher sich bald braune Flocken abscheiden.

Gleichzeitig angestellte Versuche ergaben bei Anwendung derselben Mengen von Schwefelsäure und Silber keine Lösung des letzteren, bei gleichen Mengen Permanganat und Schwefelsäure keine Entfärbung.

Aber auch compactes Silber wird leicht von mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerter Kaliumpermanganatlösung angegriffen; von 1.5 g Silberblech war nach 2stündigem Schütteln ca. 1 g gelöst worden, wobei sich gleichzeitig wiederum braune Flocken — anscheinend eine Verbindung einer höheren Oxydationsstufe des Mangans mit Silberoxyd — ausschieden.[1])

Berücksichtigt man diese Thatsachen, berücksichtigt man ferner, dass somit Hr. v. d. Pfordten gegen den von ihm selbst aufgestellten Satz verstösst, so verlieren die von ihm mitgetheilten Analysen vollständig ihren Werth als Beweis dafür, dass man es mit einer chemischen Verbindung und keinem Gemenge zu thun habe; es erfordert ja das Gemenge $Ag_2O + Ag_2$ genau die gleiche Menge Kaliumpermanganat zur Oxydation, wie die Verbindung Ag_4O.

Aber auch die von Hrn. v. d. Pfordten angegebenen Reactionen können dann nicht mehr als Beweis für die Existenz des Silberoxyduls gelten; sagt er doch selbst (S. 1459):

> »Es ist denkbar, dass die Eigenschaften der einzelnen Bestandtheile in einem sehr innigen Gemenge verdeckt sein können; die Nichtauffindung der charakteristischen Reactionen beweist also nicht die Abwesenheit der angenommenen Gemengtheile. Man kennt in der Gruppe der Platinmetalle, sowie der seltenen Erden, Beispiele solcher trügerischer Ensemblereactionen[2]). Dagegen halte ich die Auffindung neuer Reactionen, welche sicher keinem der Gemengtheile zukommen, für das wichtigste Beweismittel in diesem Falle, wichtiger noch als die quantitative Analyse.«

---

[1]) Der Versuch lässt sich bequem mit einer blanken Silbermünze ausführen; nach kurzem Liegen derselben in der Lösung bemerkt man das Auftreten der braunrothen Zone; die Münze ist dann bereits stark corrodirt.

[2]) Hierher gehört auch z. B. ein Gemenge von gleichzeitig gefälltem Quecksilberchlorür und Chlorsilber. Ammoniak zieht unter Umständen, wie bekannt, kein Chlorsilber aus.

Dieses so wichtige Beweismittel ist in diesem Falle die Kaliumpermanganatreaction, denn dies wirkt nach Hrn. v. d. Pfordten weder auf Silberoxyd noch auf Silber, die event. Gemengtheile, ein, eine aber leider durchaus irrthümliche Ansicht! —

Es war ursprünglich nur meine Absicht, diese Thatsachen mitzutheilen, um dadurch Hrn. v. d. Pfordten Anregung zur Auffindung einer zuverlässigeren, die Existenz des Ag_4O mit Sicherheit beweisenden, Methode der Analyse bezw. Reaction zu geben, aber eine Reihe von Punkten, die bei dem Studium seiner Arbeit auffallen müssen — man kann z. B. die von ihm beschriebenen Thatsachen, die für die Existenz des Silberoxyduls sprechen sollen, ohne Schwierigkeiten zum Theil auch in entgegengesetztem Sinne auslegen, — liess es wünschenswerth erscheinen, den Körper nach seinen Angaben selbst herzustellen und zu untersuchen.

Hierbei wurden alle nöthigen Vorsichtsmaassregeln beobachtet, vor allen Dingen schnell und bei Ausschluss des Tageslichtes gearbeitet, und so Präparate erhalten, die in ihrem Aeusseren vollständig den angegebenen Eigenschaften entsprachen.

Als sie jedoch nach der angegebenen Methode analysirt wurden, ergab sich stets fast genau das Verhältniss Ag : O = 2 : 1 und nicht wie 4 : 1; der Körper war also fast reines Silber, welches glatt oxydirt worden war. Im Einklang hiermit standen directe Sauerstoffbestimmungen, die in der Art ausgeführt wurden, dass die feuchte Substanz in ein Schiffchen und dieses in ein Rohr, durch welches man reines, trocknes Kohlendioxyd leitete, gebracht wurde. Nach vollständigem Verdrängen der Luft wurde ein Ableitungsrohr unter ein mit Natronlauge gefülltes Eudiometer gebracht, zuerst gelinde getrocknet, dann stärker, zuletzt bis zur hellen Rothgluth erhitzt. — Sämmtlicher Sauerstoff musste so entweichen, das im Schiffchen zurückbleibende Silber konnte von anhaftendem Alkalicarbonat — nach Angabe Hrn. v. d. Pfordten's kann das Präparat nur unter alkalihaltigem Wasser — S. 1466 — aufbewahrt werden — durch Auslaugen befreit und dann gewogen werden.

Bei einer Reihe derartiger Bestimmungen von verschiedenen Präparaten ergaben sich nur so geringe Mengen von nicht absorbirtem Gase, dass man die Substanz als fast sauerstofffreies Silber ansprechen musste.

Die ermittelten Thatsachen weichen somit vollständig von den von Hrn. v. d. Pfordten gefundenen ab; dem zu erwartenden Einwurfe, dass die verschiedenen zur Analyse benutzten Präparate bereits zersetzt gewesen seien, steht der oben erwähnte Umstand, dass ihre Eigenschaften gut mit den angegebenen übereinstimmten, gegenüber. Nur ein Punkt sei ausdrücklich hervorgehoben: Beim Auflösen des geglühten Silbers hinterblieben stets nicht unbeträchtliche Mengen von

Kohle[1]), ein Factum, welches mich in der Ansicht bestärkt, dass Hrn. v. d. Pfordten's Silberoxdul nur mit mehr oder weniger Silberoxyd resp. organische Substanz verunreinigtes fein vertheiltes Silber ist.

Hr. v. d. Pfordten wird ohne Zweifel diese Thatsachen aufzuklären nicht verfehlen, vor allen Dingen aber mittheilen, ob denn stets bei allen untersuchten Präparaten sich genau das Verhältniss Ag : 0 = 4 : 1 ergeben habe und durch die in Aussicht gestellten Mittheilungen über »die Salze des Silberoxyduls« weitere Beweise für die Richtigkeit seiner Anschauungen erbringen[2]).

Berlin, im Juli 1887.

II. Chemisches Institut der Universität.

---

536. C. Paal und A. Püschel: Synthese des 1.3-Methylphenylthiophens und des 1.2-Thioxens.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns nachgewiesen, dass γ-Ketonsäuren durch Einwirkung der Sulfide des Phosphors in Thiophen- und Oxythiophenderivate übergeführt werden können[3]) und in Gemeinschaft mit W. Kues aus zwei dieser Körperklasse angehörigen Säuren, der Lävulinsäure[4]) und der β-Benzoylpropionsäure[5]) die entsprechenden Thiophene dargestellt. Dabei hatte sich gezeigt, dass, während beide Säuren mehr oder minder glatt die Thiophenkohlen-

---

[1]) Das Präparat wurde nach der ersten Methode v. d. Pfordten's hergestellt.

[2]) Durch ein Referat im 12. Hefte dieser Berichte, S. 465, wurde Verfasser erst nach Abschluss der Arbeit aufmerksam gemacht auf die Notiz von G. H. Bailey (Chem. News 24, 1887; 55, 1437). Derselbe unterzieht die Arbeit v. d. Pfordten's lediglich einer Kritik, die sich hauptsächlich gegen die Art und Weise der Darstellungsmethoden des Silberoxyduls richtet, die absolut keine Garantie für Herstellung eines reines Präparates gäben, und betont am Schlusse, »dass die seitens v. d. Pfordten's gemachten Schlüsse durchaus nicht mit Sicherheit verbürgt seien«.

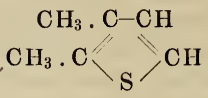
[3]) Diese Berichte XIX, 551.

[4]) Diese Berichte XIX, 555.

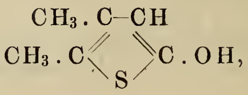
[5]) Diese Berichte XIX, 3141.

wasserstoffe liefern, letzterer Säure die Fähigkeit, ein Oxythiophenderivat zu bilden, fast vollständig abgeht.

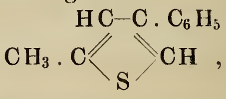
Ebenso verhalten sich 2 andere γ-Ketonsäuren, die β-Methyllävulinsäure [1]) und die α-Phenyllävulinsäure [2]), die wir in dieser Hinsicht geprüft haben. Aus ersterer entsteht durch Einwirkung von Phosphortri- oder -pentasulfid das

1. 2 - Thioxen 

neben

1. 2. 4 - Thioxenol 

letztere Säure liefert bei gleicher Behandlung nur das

1. 3 - Methylphenylthiophen 

ohne dass auch nur eine Spur eines Oxythiophens auftritt. In neuester Zeit hat N. Zelinsky [3]) aus der α-Methyllävulinsäure das 1. 3-Thioxen dargestellt und daneben auch die Bildung einer phenolartigen Substanz beobachtet, welche ohne Zweifel das 1. 3. 4 - Thioxenol ist, letzteres aber bis jetzt, wie es scheint, nicht näher untersucht. Lävulinsäure, α- und β-Methyllävulinsäure geben demnach Oxythiophenderivate, während aus β-Benzoylpropionsäure und α-Phenyllävulinsäure diese Körper nur in Spuren oder gar nicht entstehen. γ-Ketonsäuren, in denen ein Phenylrest enthalten ist, scheint also die Fähigkeit zu fehlen, phenolartige Verbindungen der Thiophenreihe zu bilden.

Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, dass die aromatischen γ-Ketonsäuren mit den Sulfiden des Phosphors erst bei höherer Temperatur reagiren, wobei die anfangs entstandenen Oxythiophene theils ganz zerstört, theils durch den im Ueberschuss vorhandenen Schwefelwasserstoff zu den entsprechenden Thiophenkohlenwasserstoffen reducirt werden.

1. 3-Methylphenylthiophen.

Dasselbe ist isomer mit dem von dem Einen von uns aus Acetophenonaceton dargestellten 1. 4-Methylphenylthiophen [4]), mit dem es manche Aehnlichkeit besitzt. Wir erhitzten anfangs die freie Phenyl-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 313.

[2]) Diese Berichte XVII, 66; XVIII, 790.

[3]) Diese Berichte XX, 2017.

[4]) Diese Berichte XVIII, 367.

lävulinsäure mit Phosphortri- oder -pentasulfid, erhielten aber nur geringe Mengen des neuen Thiophens. Weit günstiger gestaltete sich die Ausbeute, als wir statt der freien Säure deren Natriumsalz in Anwendung brachten. Dasselbe muss etwas Wasser enthalten. Es entstehen dann ungefähr 30 pCt. der theoretischen Menge an Methylphenylthiophen. Das vollkommen wasserfreie Salz dagegen verkohlt ohne Thiophenbildung.

Behufs Renigung wird die neue Verbindung im Wasserdampfstrom destillirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Meistens ist aber das Rohproduct schon so rein, dass die Destillation mit Wasserdampf unnöthig ist.

Das Methylphenylthiophen krystallisirt in grossen, perlmutterglänzenden Blättern, die sich leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroïn lösen.

Es schmilzt bei 72—73° und destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur.

Mit Wasserdämpfen ist es erheblich schwieriger flüchtig wie sein Isomeres; es besitzt wie dieses einen anhaftenden, an Diphenyl erinnernden Geruch. Die Indophenin-Reaction zeigt das Methylphenylthiophen beim Erwärmen, oder nach längerem Stehen mit grüner Farbe. Die Laubenheimer'sche Reaction tritt nur undeutlich mit schwach rothbrauner Farbe auf.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}S$
C	75.49	75.86 pCt.
H	5.98	5.75 »
S	18.54	18.39 »

Tetrabrommethylphenylthiophen wird erhalten durch Eintragen von Methylphenylthiophen in gut gekühltes, überschüssiges Brom. Nach dem Verdunsten des letzteren erstarrt die neue Verbindung in kurzer Zeit krystallinisch und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Essigsäure von anhängenden, niedrig schmelzenden Substanzen befreit. Der Körper ist leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn, etwas schwieriger in Alkohol und Essigsäure und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in feinen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 136—137°.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_6Br_4S$
S	67.22	66.66 pCt.

1.2-Thioxen.

β-Methyllävulinsäure wurde mit dem $1^1/_2$ fachen Gewicht Phosphortrisulfid aus Retorten destillirt, das Destillat mit eiskalter, verdünnter Natronlauge behandelt, das Ungelöste abgehoben, getrocknet und über Natrium destillirt. Die destillirte Flüssigkeit besteht zum

grössten Theil aus dem gesuchten Thioxen, enthält aber noch höher siedende Körper in geringer Menge. Durch fractionirte Destillation gelingt es, die neue Verbindung als eine farblose, bei 134—138° (uncorr.) siedende Flüssigkeit abzuscheiden.

Die alkalische Lösung des ursprünglichen Destillates enthält das 1. 2. 4-Thioxenol. Wir haben dasselbe noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten. Es zeigt in seinen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Thiotenol.

Die Ausbeute von Thioxen beträgt ungefähr 25 pCt. der theoretischen Menge. Dasselbe zeigt die Indophenin- und die Laubenheimer'sche Reaction, erstere mit schön blauvioletter, letztere mit rothvioletter Farbe. Die Färbungen treten erst nach einiger Zeit auf.

	Gefunden	Ber. für C_6H_8S
S	28.38	28.57 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Berichtigung:

Jahrg. XX, No. 11, S. 2080, Z. 15 v. u. lies: »**Dispersion**« statt »Disposition«.

Nächste Sitzung: Montag, 10. October 1887, Abends 7 1/2 Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 10. October 1887.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende begrüsst in der ersten Sitzung nach den grossen Ferien die zahlreich erschienenen Mitglieder der Gesellschaft und verliest alsdann die von dem Vorstande Hrn. Geh. Regierungsrath Professor Dr. Rammelsberg gelegentlich seines fünfzigjährigen Doctorjubiläums überreichte Glückwunschadresse:

Berlin, den 21. August 1887.

Hochverehrter Herr!

Fünfzig Jahre sind seit dem Tage verflossen, an welchem Sie von der philosophischen Facultät der Universität Berlin die Würde eines Doctors erwarben und den ersten Schritt auf Ihrer Forscherlaufbahn zurücklegten, fünfzig Jahre voll treuer, ernster Arbeit im Dienste der Wissenschaft liegen hinter Ihnen. Nur Wenigen ist das hohe Glück beschieden, auf eine solche Arbeitszeit zurückblicken zu dürfen, und klein, sehr klein ist die Zahl der Männer, denen es in gleichem Maasse wie Ihnen vergönnt gewesen ist, die Gebiete der Forschung durch eine Fülle neuer und wichtiger Beobachtungen zu erweitern. Wenn Sie die Erfolge Ihrer Lebensarbeit überblicken, so muss an diesem Ihrem Ehrentage ein Gefühl der lebhaftesten Befriedigung Ihre Brust erfüllen. Auf dem dreifachen Gebiete der Forschung, der Literatur und des Unterrichts haben Ihre Bestrebungen allseitig dankbare Anerkennung und gerechte Würdigung gefunden.

Der Schaffenskraft des Forschers war es vorbehalten, nicht allein die Zusammensetzung der meisten Mineralien unter gleichzeitiger Vervollkommnung der Methoden der Analyse, sei es zu ermitteln, sei es zu berichtigen, sondern auch zahlreiche tiefe und neue Einblicke in die Beziehungen und den Zusammenhang der verschiedenen Mineralien

untereinander zu gewinnen. Wer immer auf dem Gebiete der Mineralchemie Umschau hält, wie oft begegnet er Ihrem Namen, und wie muss ihn das Gefühl der Bewunderung für die Leistungen erfüllen, welche sich an diesen Namen knüpfen!

Nicht weniger umfangreich sind Ihre Arbeiten auf dem Gebiete der speciellen anorganischen Chemie. Eine Reihe der wichtigsten Sauerstoffsäuren, so insbesondere die Säuren des Schwefels, des Phosphors, des Jods sowie des Broms waren Gegenstand Ihrer umfassenden Untersuchungen. Vielfache Arbeiten bekunden das lebhafte Interesse, welches Sie jederzeit der Erkenntniss der Natur der selteneren Elemente geschenkt haben. Bei allen diesen Forschungen war Ihre Aufmerksamkeit stets gleichzeitig auf die Krystallform der untersuchten Körper gerichtet. Auch organische Verbindungen, von befreundeter Hand dargestellt, haben Sie oft genug nach dieser Richtung hin in den Kreis Ihrer Untersuchungen gezogen. Kaum dürfte ein Forscher zu nennen sein, der die Krystallformen einer ähnlichen Anzahl chemischer Verbindungen ermittelt hätte.

Und in gleichem Maasse umfassend wie Ihre Forscherarbeit hat sich Ihre Thätigkeit auf dem Gebiete der Literatur gestaltet. Ihre weit verbreiteten Lehrbücher der anorganischen Chemie und der analytischen Chemie sowie der Krystallkunde haben zahlreichen jüngeren Fachgenossen bei dem Studium dieser Wissenschaften die Wege geebnet; durch Ihre grossen Handbücher der Mineralchemie und der physikalischen und krystallographischen Chemie haben Sie die Forscher einer ganzen Generation zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Bedenkt man, dass Sie neben dieser zwiefachen Thätigkeit noch eine grosse Wirksamkeit als Lehrer sowohl an der hiesigen Universität als auch an der Bergakademie und der technischen Hochschule entfaltet haben, so fragt man mit Staunen, wie es Ihnen möglich gewesen sei, eine solche Summe von Arbeit zu bewältigen. Nur eiserner Fleiss und die sparsamste Verwerthung der Zeit waren dieser Aufgabe gewachsen, und wohl selten dürfte sich ein Forscher mehr als Sie Anrechte auf ein *otium cum dignitate* erworben haben!

Aber Ihr rastlos thätiger Geist scheint sich nach Ruhe nicht zu sehnen, Ihre neuesten Arbeiten zeugen von unverminderter Schaffenskraft und wecken die freudige Zuversicht, dass noch eine lange erfolgreiche wissenschaftliche Laufbahn vor Ihnen liege.

In dieser Zuversicht beehrt sich die deutsche chemische Gesellschaft, ihrem berühmten Mitgliede und Mitbegründer, ihrem mehrjährigen Präsidenten zur Feier seines fünfzigjährigen Doctorjubiläums, indem sie gleichzeitig den Gefühlen ihrer Hochachtung und Bewunderung lebhaften Ausdruck leiht, die besten Glückwünsche darzubringen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Boskowitz, Prof. George W., M. D., New-York;
Thiele, Johannes, }
Voss, Curt von, } Halle a/S.;
Black, W. H., Alleghany City, Pa., U. St. A.;
Götting, Dr. Gustav, }
Kempff, Karl, }
Lorenz, Richard, }
Koll, Alexander, } Jena;
Irish, P. H., }
Schachtebeck, F., } Göttingen;
Nason, Prof. Henry B., Troy, U. S. A.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Francis, Dr. J., Adr. Deuerlich'sche Buchhandlung, }
Kalb, G., Lange Geismarstrasse 71, } Göttingen (durch P. Jannasch und L. Gattermann);
Schwechter, Eduard, Mittelstrasse 16, Halle a/S. (durch J. Volhard und H. Erdmann);
Krone, Werner, Arcisstr. 1, München (durch R. Meyer und E. Buchner);
Küttner, Sebastian, Gaisbergstrasse 7, Heidelberg (durch S. Kleemann und H. Rehberg);
Gusnar, Alfred v., Friedrichstrasse 206, }
Schröpffer, G., Markthallenstrasse E. 1. pt., } Berlin (durch B. Fischer und H. Michaelis);
Bieler, Kurt, Bannau bei Danzig, }
Meyerowitz, Louis, Arcisstr. 1, }
Hobein, Dr. Max, Arcostr. 14 I., } München, }
Löhr, Richard, Marienbad, Goslar a/H., } (durch H. v. Pechmann und A. Nieme);
Guerry, Charles, Roanne (Loire), Place des Promenades, }
Baffrey, Jules, Josephsthal-Kosmanos (Böhmen), } (durch E. Nölting und St. v. Kostanecki;
Smith, J. W., Walpole, Mass., U. S. A. (durch S. Gabriel und P. G. W. Typke);
Crafts, Professor J. M., École des Mines, Paris (durch C. Graebe und S. Levy);

Bueb, Dr., Bruchsal (durch F. Tiemann und J. Biedermann);
Richards, Edgar, Office of Internal Revenue, Washington, DC. (durch H. W. Wiley und C. A. Crampton).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

420. Marsh, Othniel, Charles. Dinocerata, a monograph of an extinct order of gigantic mammals. (Monographs of the United States Geological Survey, Vol. X.) Washington 1886.
567. Dittmar, W. Exercises of quantitative chemical analysis: With a short treatise on gas analysis. Glasgow 1887.
568. Food and food adulterations, by direction of the commissioner of agriculture (U. S. Department of Agriculture. Division of chemistry. Bulletin No. 13). I. Part: dairy products. II. Part: Spices and condiments, by Clifford Richardson. Washington 1887.
569. Mineral resources of the United States. Calendar year 1885. Washington 1886.

Noch bemerkt der Vorsitzende, dass die Gesellschaft seit Jahren das Vergnügen entbehrt habe, eine Dame in ihren Versammlungen zu sehen; umsomehr freue es ihn, das auswärtige Mitglied Frl. Helen Abbott aus Philadelphia in der heutigen Sitzung begrüssen zu können.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

537. Emil Fischer und Julius Tafel: Synthetische Versuche in der Zuckergruppe.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. August.)

Wie wir vor einiger Zeit[1]) mitgetheilt haben, wird das Akroleïnbromid von kaltem Barytwasser leicht gelöst und in bromfreie Producte verwandelt, welche durch ihr Verhalten an die Zuckerarten erinnern. Zur Isolirung dieser Körper benutzten wir das Phenylhydrazin und es gelang uns, eine Hydrazinverbindung zu isoliren, welche die Formel $C_{18}H_{22}N_4O_4$ hat und mit dem Phenylglucosazon, dem Derivat der Dextrose und Lävulose die grösste Aehnlichkeit zeigt. Die nähere

[1]) Diese Berichte XX, 1093.

Untersuchung der Verbindung hat ergeben, dass dieselbe unzweifelhaft das Osazon einer Zuckerart $C_6H_{12}O_6$ ist. Sie unterscheidet sich aber vom Phenylglucosazon durch die optische Inactivität.

Dieselbe Indifferenz gegen das polarisirte Licht ist ihren Umwandlungsproducten eigen, und da es bisher nicht gelungen ist, irgend einen dieser Körper in eine natürliche, optisch active Zuckerart zu verwandeln, so scheint es uns für die spätere Beschreibung zweckmässig, denselben einen besonderen Namen zu geben. Wir nennen desshalb den Zucker Akrose, wodurch seine Abstammung vom Akroleïn angedeutet werden soll, und die Hydrazinverbindung Phenylakrosazon.

Neben diesem ersten synthetischen Osazon vom Schmelzpunkte 205° haben wir eine zweite, isomere Verbindung aus dem Akroleïnbromid gewonnen. Dieselbe schmilzt bei 148°, ist in Alkohol viel leichter löslich und ist zweifellos das Derivat eines zweiten synthetischen Zuckers, den wir als β-Akrose von der ersterwähnten α-Verbindung unterscheiden wollen.

Mit der Isolirung der Osazone ist wohl die künstliche Entstehung der Zuckerarten aus dem Akroleïnbromid bewiesen, aber die beabsichtigte Synthese des Zuckers wäre doch nur zur Hälfte ausgeführt, wenn es nicht gelänge, aus dem Osazon den Zucker zu regeneriren.

Wir haben diesen zweiten und schwierigeren Theil der Aufgabe mit einigem Erfolge unternommen und dabei unsere Versuche zunächst mit dem leicht zugänglichen Phenylglucosazon begonnen. Wie schon von dem Einen von uns früher[1]) mitgetheilt wurde, entsteht aus dem Phenylglucosazon durch gemässigte Reduction eine Base $C_6H_{13}NO_5$, das Isoglucosamin. Die letztere verliert bei der Behandlung mit salpetriger Säure ihren Stickstoff und verwandelt sich glatt in Lävulose.

Dieses Resultat bedeutet nicht allein die Rückverwandlung des Osazons in Zucker, sondern ist zugleich ein leicht verständlicher Uebergang von der Dextrose zur Lävulose.

Wendet man die gleichen Reactionen auf das α-Phenylakrosazon an, so entsteht zuerst eine Base, welche isomer mit dem Isoglucosamin ist und welche wir α-Akrosamin nennen; die letztere verwandelt sich bei der Behandlung mit salpetriger Säure in einen stickstofffreien syrupösen Körper, der alle Eigenschaften der Zuckerarten besitzt, der sich aber von den natürlichen Zuckern ebenfalls durch optische Inactivität unterscheidet.

Die Entstehung eines Zuckers, oder, wie man wohl besser sich ausdrücken wird, eines Aldehyd- resp. Ketonalkohols von der Formel $C_6H_{12}O_6$ aus dem Akroleïn ist nicht schwer zu deuten. Die Wirkung des Baryts auf das Bromid wird zunächst den Austausch des Broms

[1]) Diese Berichte XIX, 1920.

gegen Hydroxyl zur Folge haben. Das erste Product der Reaction wäre Glycerinaldehyd $CH_2OH . CHOH . CHO$.

Denselben zu isoliren, ist allerdings bisher nicht gelungen; wie es scheint, verwandelt er sich sofort unter dem Einfluss des Baryts in den polymeren Zucker.

Diese Vereinigung von zwei Molekülen Glycerinaldehyd ist nach Allem, was wir über derartige Reactionen wissen, der Aldolbildung zu vergleichen und kann in dreierlei Weise stattfinden. Jenachdem die Aldehydgruppe des einen Moleküls in eine der beiden Alkoholgruppen oder in die Aldehydgruppe des zweiten Moleküls eingreift, entstehen folgende Formen:

I.	II.	III.
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
$CHOH$	$CHOH$	$CHOH$
$CHOH$	$CHOH$	$CHOH$
$CHOH$	$COH . CH_2OH$	CO
$CHOH$	CHO	$CHOH$
CHO		CH_2OH .

Welche von diesen Formeln der α- und β-Akrose zukommen, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Aber die überraschende Aehnlichkeit des α-Phenylakrosazons mit dem Phenylglucosazon drängt doch zur Vermuthung, dass die α-Akrose die in Formel I ausgedrückte Konstitution besitzt. Es ist das die bekannte Formel des Traubenzuckers und nach dieser Auffassung würden Akrose und Dextrose in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die Mesoweinsäure zur aktiven Weinsäure.

Wir würden solche Betrachtungen aufgespart haben, bis das Experiment die Entscheidung gebracht hätte; aber diese Versuche gehören zu den mühsamsten Arbeiten der organischen Chemie und es wird voraussichtlich noch eine längere Zeit währen, bis sie zum Abschluss gelangen. Aus demselben Grunde bitten wir, das Lückenhafte der nachfolgenden thatsächlichen Angaben zu entschuldigen.

Optisches Verhalten der Osazone.

Während alle bisher künstlich dargestellten Osazone sich optisch inaktiv verhalten, sind die Osazone der natürlichen Zuckerarten zirkularpolarisirend. Das Gleiche gilt von den einfachen Hydrazinderivaten derselben.

Untersucht wurden von den ersteren das Phenylglucosazon in zwei Präparaten, wovon das eine aus Dextrose, das andere aus Lävulose dargestellt war, ferner Phenylsorbinazon und Phenyllaktosazon. Dieselben drehen sämmtlich links.

Für den Versuch diente eine Lösung der Osazone in der 200fachen Menge Eisessig. Dieselbe ist zwar stark gelb gefärbt, gestattet aber noch bei einer Schicht von 20 cm mit ziemlicher Sicherheit die Ablesung von einigen Minuten. Bei den Osazonen der Galaktose und Maltose war die Lösung in Eisessig so dunkel gefärbt, dass unser Apparat keine sichere Bestimmung mehr erlaubte. Interessanter in optischer Beziehung sind die einfachen Hydrazinderivate der Zuckerarten. Sie drehen in der Regel ebenfalls im umgekehrten Sinne, wie der Zucker. Untersucht wurden die Verbindungen der Dextrose, der Galaktose, des Milchzuckers und des Isodulcits. Die drei ersteren drehen nach links, das letztere nach rechts. Diese leichte Umkehrung der Drehung scheint uns beachtenswerth, weil sie den Beobachtungen über das Verhalten einzelner Salze der linksdrehenden Aepfelsäure und rechtsdrehenden Paramilchsäure an die Seite gestellt werden kann.

Durch Abspaltung des Phenylhydrazins mit Salzsäure wird nämlich der ursprüngliche Zucker mit der gleichen Drehungsrichtung wiederhergestellt.

Bei dem Dextrosephenylhydrazin ist der Versuch schwierig auszuführen, weil leicht durch secundäre Vorgänge eine Bräunung der Reactionsmasse erfolgt. Sehr glatt vorläuft dagegen die Spaltung beim Galactosephenylhydrazin. Uebergiesst man dasselbe mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure und kühlt die Lösung durch Eiswasser, so scheidet sich sehr bald ein dicker Niederschlag von salzsaurem Phenylhydrazin aus. Nach 1 bis 2 Stunden ist die Reaction zu Ende und das Gemisch nur wenig gelb gefärbt. Mit Wasser verdünnt, zeigt die Lösung jetzt starke Rechtsdrehung und enthält offenbar regenerirte Galaktose.

Die betreffenden Zahlen behalten wir einer späteren Mittheilung vor.

Das optische Verhalten der Hydrazinverbindungen steht im Einklang mit der kürzlich von Griess[1]) mitgetheilten Beobachtung, dass die Verbindung des Traubenzuckers mit dem Phenylendiamin ebenfalls links drehe.

Verwandlung des Isoglucosamins in Lävulose.

Das Glucosamin wird nach den Beobachtungen von Ledderhose[2]), welche Tiemann[3]) später bestätigte, von salpetriger Säure leicht angegriffen. Es verliert seinen gesammten Stickstoff in Gasform und verwandelt sich in ein nicht krystallisirendes rechtsdrehendes Product, welches mit Hefe nicht gährt, mithin vom Traubenzucker verschieden ist.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2207.

[2]) Zeitschrift für physiologische Chemie IV, 154.

[3]) Diese Berichte XVII, 245.

Unter ähnlichen Bedingungen wird das gleich zusammengesetzte Isoglucosamin glatt in Lävulose verwandelt. Wir verwandten für den Versuch das früher beschriebene saure Oxalat; dasselbe wurde in der zehnfachen Menge eiskaltem Wasser gelöst und die für ein Molekül berechnete Menge von reinem Natriumnitrit zugegeben. Nach einigen Sekunden begann die Entwicklung von Stickstoff und dauerte gleichmässig mehrere Stunden, während die Flüssigkeit auf 0° gehalten war. Nach drei Stunden liessen wir die Temperatur der Lösung auf 20° steigen. Bei Anwendung von 5 g Oxalat war die Zersetzung nach 5 Stunden beendet und das Volumen des über Wasser aufgefangenen Stickstoffs erreichte ungefähr die theoretisch berechnete Menge. Zur Isolirung der Lävulose wurde die Lösung mit Natronlauge genau neutralisirt, im Vakuum verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdampfen der Lösung blieb die Lävulose als gelbgefärbter Syrup zurück.

Das Product war frei von Asche und Stickstoff und gab folgende Reactionen:

1. Starke Linksdrehung. Die Stärke der Rotation wurde quantitativ bestimmt und mit dem Reductionsvermögen verglichen. Daraus berechnete sich das spezifische Drehungsvermögen der Lävulose bei 25° zu 80.

2. Mit Bierhefe schon nach 10 Minuten starke Gährung;

3. Beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat schon nach 5 Minuten einen starken Niederschlag von Phenylglucosazon.

4. Mit Blausäure das von Kiliani[1]) beschriebene Lävulosecyanhydrin. Die Probe wurde uns von Hrn. Kiliani privatim angerathen und wir können sie in der That auch für den Nachweis kleiner Mengen von Lävulose empfehlen. Wir haben für den Versuch nur 1 g angewandt und dabei ein ganz unzweideutiges Resultat erhalten:

Die mit 5 Tropfen Wasser versetzte Lävulose wurde mit 1 ccm nahezu wasserfreier Blausäure übergossen und drei Tage unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Als jetzt der homogene Syrup mit einigen ccm. Alkohol vermischt wurde, erstarrte im Laufe von 12 Stunden die ganze Masse zu einem Brei von feinen Krystallen. Mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet schmelzen dieselben gegen 117° unter Zersetzung (Kiliani giebt 110 bis 115° an).

Die Zersetzung des Isoglucosamins mit salpetriger Säure erfolgt mithin nach der Gleichung

$$C_6H_{13}NO_5 + HNO_2 = C_6H_{12}O_6 + N_2 + H_2O$$

und giebt zugleich Aufschluss über die Constitution desselben. Wir

[1]) Diese Berichte XIX, 221.

betrachten dasselbe als Lävulose, in welcher ein Hydroxyl durch Amid vertreten ist und da es aus Phenylglucosazon entsteht und in letzteres unter Ammoniakabspaltung wieder übergeht, so ist auch die Stellung des Amids bestimmt. Die Base hat demnach die Formel

$$NH_2 . CH_2 . CO . CHOH . CHOH . CHOH . CH_2OH.$$

Man könnte nun geneigt sein, dem isomeren Glucosamin von Ledderhose die analoge Formel

$$CHO . CHNH_2 . CHOH . CHOH . CHOH . CH_2OH$$

zu geben, zumal die Base nach Tiemann durch Phenylhydrazin in Phenylglucosazon umgewandelt wird. So lange indessen die Ueberführung des Glucosamins in Traubenzucker nicht gelungen ist, entbehrt die Formel der thatsächlichen Begründung.

Phenylakrosazone.

Die Zersetzung des Akroleinbromids wurde in der früher beschriebenen[1]) Weise ausgeführt, aber für die Isolirung des Osazons war bei grösseren Mengen eine Abänderung der ersten Vorschrift nöthig. Da die Ausbeute von scheinbar nebensächlichen Bedingungen abhängig ist, so geben wir eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens.

75 g reines, krystallisirtes Barythydrat werden in $^5/_4$ Liter Wasser gelöst, dann in einer Schüttelflasche durch Eiswasser sorgfältig gekühlt und nun zu der heftig bewegten Flüssigkeit 50 g kurz zuvor im Vacuum destillirtes Akroleinbromid tropfenweise zugesetzt.

Die Operation dauerte $^3/_4$ bis 1 Stunde. Das Bromid verschwindet bis auf eine kleine Menge einer farblosen, harzigen Masse. Für die weitere Verarbeitung wurden 8 solcher Portionen, welche 400 g Akroleïnbromid entsprechen, vereinigt. Zunächst wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit einer concentrirten Lösung von Natriumsulfat bis zur vollständigen Ausfällung des Baryts versetzt. Wenn nach 12 Stunden der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die Lösung filtrirt, mit Natronlauge genau neutralisirt und nun im Vacuum aus dem Wasserbade auf $1^1/_2$ l verdampft. Versetzt man jetzt diese Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einer Lösung von 50 g salzsaurem Phenylhydrazin und 50 g krystallisirtem Natriumacetat in 100 ccm Wasser, so fällt beim 12stündigen Stehen ein rothbraunes Harz aus. Dasselbe wird filtrirt und die Mutterlauge nach Zusatz von weiteren 150 g salzsaurem Phenylhydrazin und 150 g Natriumacetat auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung und scheidet im Laufe von 4 Stunden einen starken, dunkel gefärbten, halb krystallinischen, halb harzigen Niederschlag ab. Derselbe wurde

---

[1]) Diese Berichte XX, 1093.

nach dem Erkalten der Flüssigkeit koliert, mit Wasser gewaschen und auf Thontellern getrocknet. Die Menge dieses Productes betrug durchschnittlich 75 g. Dasselbe besteht aber nur zum kleineren Theil aus Osazon. Zur Isolirung des letzteren wird die Masse zunächst mit Aether öfters und längere Zeit durchgeschüttelt. Hierbei geht der grösste Theil des Harzes und zugleich das β-Phenylakrosazon in Lösung, während das α-Akrosazon in dem immer noch dunkel gefärbten Rückstand bleibt. Der letztere wird filtrirt und dann mit kaltem Alkohol angerieben, wobei die dunkel gefärbten Beimengungen in Lösung gehen. Die Masse wird wieder filtrirt und das Auslaugen mit Alkohol 3 bis 4 Mal wiederholt, bis die Mutterlauge nur mehr schwach gelb gefärbt abläuft. Zum Schlusse wird der Rückstand mit einer kleinen Menge Alkohol ausgekocht und schliesslich noch zur Entfernung der unorganischen Salze mit heissem Wasser behandelt.

Das Präparat ist jetzt gelb gefärbt und nahezu chemisch rein. Aus 400 g Akroleïnbromid erhält man durchschnittlich 18 g von diesem Producte. Darnach lässt sich ein angenäherter Rückschluss auf die Menge des Zuckers machen.

400 g Bromid würden nach der Gleichung: $2\,C_3H_4Br_2O + 2\,Ba(OH)_2 = C_6H_{12}O_6 + 2\,BaBr$ 167 g Zucker geben. Diese entsprächen 134 g Osazon, wenn die Bildung des letzteren ebenso von statten ginge, wie beim Traubenzucker, welcher etwa 80 pCt. seines Gewichts an Osazon liefert. Die erhaltenen 18 g Osazon würden nach dieser Rechnung 13 pCt. der Zuckermenge entsprechen, welche aus dem Akroleïnbromid entstehen könnte.

Für die Analyse wurde das Osazon noch mehrmals aus absolutem und verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$
C	60.35	60.33
H	6.35	6.15
N	15.30	15.64

Wie früher erwähnt, ist das α-Akrosazon dem Phenylglucosazon zum Verwechseln ähnlich. Es schmilzt bei derselben Temperatur bei 205° (uncorr.). Es ist in Wasser, Aether, Benzol nahezu unlöslich und auch in heissem Alkohol recht schwer löslich. Leichter wird es von heissem Eisessig aufgenommen, aber diese Lösung färbt sich rasch dunkelroth. Aus der heissen alkoholischen Lösung fällt das α-Akrosazon durch Wasserzusatz gleichfalls in feinen, langen Nadeln. Lässt man die stark concentrirte alkoholische Flüssigkeit ruhig stehen, so scheiden sich gelbe Krystallaggregate ab, welche unter dem Mikroskope als kurze, hübsch ausgebildete Prismen erscheinen. Unter denselben Umständen krystallisirt das Phenylglukosazon in äusserst feinen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. Man kann bei einiger

Uebung diese Verschiedenheit der Krystallisation zur Unterscheidung der beiden Osazone benutzen. Sicherere Resultate liefert indessen das Polaristrobometer. Die Lösung von α-Phenylakrosazon in der 200fachen Menge Eisessig dreht die Ebene des polarisirten Lichtes in 20 cm langer Schichte nicht, während Phenylglucosazon unter denselben Bedingungen eine Linksdrehung von nahezu 1^0 zeigt.

α-Akrosamin.

Die Base entsteht analog dem Isoglucosamin durch Reduction des Akrosazons mit Zinkstaub und Essigsäure. Die Isolirung derselben bietet jedoch grössere Schwierigkeit, weil ihr Acetat nicht krystallisirt. Wir haben schliesslich das Oxalat zu diesem Zwecke benutzt und mit vielem Verluste das Salz in annähernd reinem Zustande erhalten. Die Analysen passen am besten zu der Formel des neutralen Salzes.

	Gefunden		Ber. für $(C_6H_{13}NO_5)_2C_2H_2O_4$
C	38.36	38.65	37.50 pCt.
H	6.58	6.39	6.25 »
N	—	6.16	6.25 »

Die Base zeigt alle Reaktionen der Glucosamine; sie reducirt die Fehling'sche Lösung beim Erwärmen sehr stark, bräunt sich beim Kochen mit Alkalien und liefert dabei Ammoniak. Mit Phenylhydrazin regenerirt sie das Phenylakrosazon. Dagegen ist sie optisch inactiv.

Durch salpetrige Säure wird sie endlich unter Verlust ihres Stickstoffs in Zucker verwandelt. Wir benutzten für den Versuch das neutrale Oxalat. Dasselbe wurde in eiskaltem Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und nun noch eine kleine Menge Oxalsäure zugegeben. Sofort beginnt die Entwicklung von Stickstoff. Als dieselbe nach einigen Stunden beendet war, wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge genau neutralisirt, im Vacuum verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Beim Verdampfen hinterliess der letztere den Zucker als hellbraun gefärbten Syrup. Derselbe war frei von Stickstoff und Asche, schmeckte süsslich, reducirte die Fehling'sche Lösung sehr stark und gab mit Phenylhydrazin ebenfalls wieder reines Phenylakrosazon. Ob er gährungsfähig ist, können wir noch nicht mit Sicherheit sagen.

β-Phenylakrosazon.

Dasselbe geht bei der Reinigung der α-Verbindung, wie schon erwähnt, in die ätherische Lösung, trotzdem es im reinen Zustande in Aether fast unlöslich ist. Wird der Aether verdampft, so bleibt eine harzige Masse, welche in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt nach einigen Tagen theilweise fest wird. Das filtrirte und auf Thon flüchtig

getrocknete Product wurde mit wenig kaltem Benzol zu wiederholten Malen ausgelaugt. Dabei bleibt ein gelber krystallinischer Rückstand. Derselbe besteht grösstentheils aus dem β-Akrosazon, enthält aber auch noch geringe Mengen der α-Verbindung. Die letztere bleibt zurück, wenn man das Gemisch mit etwa der doppelten Menge Aceton auskocht. Fügt man zu dem Filtrate Aether und Ligroïn bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich das β-Phenylakrosazon sehr bald in feinen gelben Nädelchen ab. Dieselben wurden für die Analyse nochmals in der gleichen Weise und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$
	I.[1]	II.	
C	59.83	60.05	60.33 pCt.
H	6.33	6.24	6.15 »
N	15.27	15.40	15.64 »

Die Verbindung schmilzt bei 148° ohne Zersetzung. Sie ist in Aceton und heissem Alkohol viel leichter löslich als die α-Verbindung. Dagegen wird sie im krystallisirten Zustande von Aether kaum gelöst. Im Uebrigen zeigt sie alle Reactionen der Osazone. Die Ausbeute ist gering, wir erhielten etwa 1 pCt. des angewandten Akroleinbromids. In Wirklichkeit wird die Menge des Osazons beträchtlich grösser sein, da seine Trennung von den harzigen Producten der Reaction besondere Schwierigkeiten bietet.

Der niedrige Schmelzpunkt, sowie die grössere Löslichkeit des Osazons erinnern an das Phenylsorbinazon und deuten darauf hin, dass es einem Zucker mit anormaler Kohlenstoffkette angehört.

Im Vorhergehenden sind die einfachen Hydrazinderivate des Isodulcits und des Milchzuckers erwähnt, welche wir hier anhangsweise beschreiben wollen. Dieselben entstehen unter den gleichen Bedingungen, wie das Dextrosephenylhydrazin.

Isodulcitphenylhydrazin.

Dass der Isodulcit kein sechswerthiger Alkohol, sondern eine Zuckerart der Formel $C_6H_{12}O_5$, H_2O sei, haben wir früher durch die Analyse seines Osazons gezeigt. Zu demselben Resultate führt die Untersuchung seines einfachen Hydrazinderivates.

Löst man Isodulcit in der gleichen Menge Wasser und fügt in der Kälte das gleiche Gewicht Phenylhydrazin zu, so entsteht eine klare Mischung, welche nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. Das Product wird in warmem Alkohol gelöst; auf Zusatz von Aether

---

[1]) Die Substanz I enthielt etwas Asche.

scheidet sich die Hydrazinverbindung in farblosen, feinen Blättchen ab, welche im Vakuum getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}N_2O_4$ haben.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_4$
C	56.50	56.86	56.69 pCt.
H	7.39	7.33	7.09 »
N	10.92	—	11.02 »

Die Verbindung entsteht mithin aus dem Isodulcit nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_5 + C_6H_5 . N_2H_3 = C_6H_{12}O_4 . N_2H . C_6H_5 + H_2O.$$

Sie schmilzt bei 159° ohne Gasentwicklung.

In Wasser und Alkohol ist sie leicht, in Aether gar nicht löslich. Ihre wässrige Lösung dreht nach rechts.

Laktosephenylhydrazin.

Löst man 1 Theil Milchzucker in 1 Theil heissem Wasser und fügt nach dem Erkalten $^1/_2$ Theil Phenylhydrazin zu, so entsteht eine klare, schwach gelbe Mischung, welche auch nach längerer Zeit nicht erstarrt. Dieselbe wurde nach 2 Tagen im doppelten Volumen absolutem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit mit viel Aether versetzt. Dadurch fällt die Hydrazinverbindung als zäher, gelber Syrup aus. Wird derselbe nach der Entfernung der Mutterlauge mehreremale in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, so verwandelt er sich in eine feste, fast farblose Masse. Dieselbe wird möglichst rasch filtrirt, mit Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie verliert dann die hygroskopischen Eigenschaften, welche dem feuchten Produkte in hohem Grade eigenthümltch sind. Die Verbindung hat zweifellos die Zusammensetzung $C_{18}H_{28}O_{10}N_2$; aber wegen der Schwierigkeit, dieselbe vollständig zu trocknen, haben die Analysen 1—1.5 pCt. Kohlenstoff zu wenig ergeben.

Sie ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich und dreht nach links. Durch starke Salzsäure wird sie schon in der Kälte unter Abspaltung von salzsaurem Phenylhydrazin zersetzt.

Bei Ausführung der vorliegenden Versuche sind wir von Hrn. Dr. Rahnenführer aufs Eifrigste unterstützt worden, wofür wir demselben besten Dank sagen.

538. Max Lewy: Ueber die Einwirkung von Säureamiden auf Bromacetophenon.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1884 veröffentlichte O. F. Blümlein[1]) eine kurze Mittheilung über die Einwirkung von Säureamiden auf Bromacetophenon. Er liess z. B. Acetamid auf Bromacetophenon einwirken, wobei die Reaction nach folgenden Gleichungen verlaufen soll:

$$1)\quad \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2Br \end{array} + NH_2.COCH_3 = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2.NH.CO.CH_3 \end{array} + HBr$$

$$2)\quad \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2.NH.CO.CH_3 \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \dot{C} \\ \| \\ CH \end{array} \!\!>\! N - CO.CH_3$$

Der Versuch wurde also in der Absicht angestellt, auf diesem Wege zum Acetisoindol zu gelangen.

Auch brachte Blümlein im Sinne der oberen Gleichung statt Acetamid, Formamid und Benzamid in Reaction mit Bromacetophenon.

Die Analyse der entstandenen Körper lieferte jedoch Resultate, die namentlich in Bezug auf den Kohlenstoff von den theoretisch verlangten Werthen um 2—2½ pCt. abwichen.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor V. Merz habe ich versucht, diese Differenzen aufzuklären und Einsicht in die Constitution der erwähnten Substanzen zu erhalten.

Acetamidbase, $C_{10}H_9NO$.

Zur Darstellung der Acetamidbase wird Bromacetophenon mit der doppelten Gewichtsmenge Acetamid ca. eine Stunde auf 120—130° im Oelbade erhitzt. Schon nach kurzer Zeit tritt unter Braunfärbung der Schmelze eine Ausscheidung von Bromammonium ein, welche die Flüssigkeit in einen Krystallbrei verwandelt. Aus dem erkalteten Reactionsproduct treibt man die Base mit Wasserdampf über, die sich im Destillat und Kühlerrohr in Form farbloser Oeltröpfchen abscheidet und bald zu einer langnadeligen Krystallmasse erstarrt. Durch mehrmalige fractionirte Destillation wird die Base analysenrein erhalten.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{10}H_9NO$
Kohlenstoff	75.89	75.41	75.47 pCt.
Wasserstoff	6.25	6.20	5.67 »

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2578.

Die Analyse hat also im Unterschied zu früheren Resultaten Werthe geliefert, welche auf das einfache Condensationsderivat, $C_{10}H_9NO$, eines monoacetylirten Amidoacetophenons hinlänglich stimmen. Und die obige Formel wird auch durch das Ergebniss von Dampfdichtebestimmungen bestätigt.

	Berechnet	Gefunden a	Gefunden b	Gefunden c [1]
Dampfdichte	5.50	5.50	5.45	5.31 pCt.

Die Acetamidbase (möge dieser Name vor der Hand statthaft sein) krystallisirt aus Aether ebenso aus Alkohol in langen farblosen Nadeln und schmilzt, wie auch Blümlein angiebt, bei 45°. Sie destillirt unzersetzt bei 241—242° (uncorr.), ist in Alkohol, Aether etc. leicht löslich und besitzt schwach basische Eigenschaften. Ihre Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser.

Salzsaures Salz, $C_{10}H_9NO . HCl$.

Schüttelt man die in Benzol gelöste Base mit Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz in kleinen Nädelchen aus. Gleiche Nädelchen entstehen auch beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Benzollösung der Base; bei etwas längerem Durchleiten lösen sich die Krystalle wieder unter Abscheidung eines schweren, stark rauchenden Oeles, welches vielleicht ein saures Salz ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9NO . HCl$
Chlor	18.12	18.18 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9NO . HCl)_2PtCl_4 + 2 H_2O$.

Das Platindoppelsalz fällt beim Vermischen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid in dichten gelben Flocken nieder. Abfiltrirt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet, bildet es feine orangefarbne Nädelchen, welche bei 130—140° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen.

	Gefunden			Berechnet für $(C_{10}H_9NO . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
Platin	25.45	25.25	25.41	25.47 pCt.

Schwefelsaures Salz $(C_{10}H_9NO)_2H_2SO_4$.

Löst man die Base in heisser verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten eine weisse, dichte, krystallinische Substanz aus. Dieselbe wird auf unglasirtem Porzellan von anhängender Säure befreit und schliesslich bei 100° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9NO)_2H_2SO_4$
Schwefel	7.31	7.60 pCt.

[1] a u. b sind schon von Blümlein ermittelte Dampfdichten.

Das schwefelsaure Salz bildet weisse perlmutterglänzende Blättchen, welche sich beim Contact mit kaltem Wasser unter Rotation in Säure und Base zersetzen.

Pikrinsaures Salz, $C_{10}H_9NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Base und Pikrinsäure mit Wasser bis zur Trübung, so scheidet sich nach einiger Zeit die obige Verbindung krystallinisch aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Alkohol wird sie rein erhalten.

Elementaranalyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$
Kohlenstoff	49.65	49.48 pCt.
Wasserstoff	3.51	3.09 »

Das pikrinsaure Salz krystallisirt in schönen citronengelben Nadeln, die bei 133—134° schmelzen. Es ist ausser in Weingeist, Aether, Benzol u. s. w. auch in viel kaltem Wasser löslich.

Formamidbase, C_9H_7NO.

Ich erhitzte zunächst 1 g Bromacetophenon mit 2 g Formamid auf 130—140°. Nach etwa einer Stunde trat plötzlich Reaction beziehungsweise Ausscheidung von Bromammonium ein. Bei späteren Versuchen unter anscheinend durchaus analogen Verhältnissen unterblieb jede Einwirkung; sie liess sich zwar in ein paar Fällen durch eine Spur zur Schmelze gesetztes Acetamid einleiten, aber keineswegs immer. Merkwürdiger Weise wurde schliesslich gefunden, dass das Mischungsverhältniss des Bromacetophenons und Formamids auf deren Reactionsvermögen einen Einfluss haben muss. Nimmt man gleiche Gewichtsmengen der beiden Körper und erhitzt auf 130—140°, so stellt sich, wenigstens nach Massgabe durch bisherige Erfahrung, stets und bald die Bildung von Bromammonium ein.

Die Reactionsmasse wird ebenso, wie diejenige des Acetamids behandelt. Noch zuletzt mit der Base vorgenommene fractionirte Destillation lieferte unschwer ein constant siedendes Präparat.

Elementaranalyse:

	Gefunden	Ber. für C_9H_7NO
Kohlenstoff	74.61	74.48 pCt.
Wasserstoff	5.45	4.83 »

Die Verbindung C_9H_7NO bildet ein farbloses, dickes, eigenthümlich riechendes Oel, welches sich an der Luft gelb färbt. In einer Kältemischung erstarrt es strahlig-krystallinisch, schmilzt wieder erst bei + 6° und destillirt unverändert bei 220—222° (uncorr.).

Die Dampfdichte stimmt auf die Formel C_9H_7NO.

	Gefunden	Berechnet
Dampfdichte	5.02	5.02 pCt.

Salzsaures Salz, $C_9H_7NO . HCl$.

Fügt man zur Formamidbase Salzsäure, so entsteht sofort ein festes salzsaures Salz. Auf unglasirtem Porzellan und über Aetzkalk getrocknet, bildet dasselbe eine weisse blättrig-krystallinische Masse. Es schmilzt bei ca. 80° und verhält sich im Ganzen ebenso, wie das salzsaure Salz der Acetamidbase.

	Gefunden	Berechnet
Chlor	20.09	19.56 pCt.

Platindoppelsalz $(C_9H_7NO . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Dasselbe scheidet sich aus einer salzsäurehaltigen Lösung der Formamidbase in wenig Alkohol auf Zusatz von Platinchlorid in feinen gelben Nadeln ab. In seinen Eigenschaften gleicht es dem Platindoppelsalz der Acetamidbase.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_7NO . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
Platin	26.23	26.44 pCt.

Benzamidbase, $C_{15}H_{11}NO$.

Bromacetophenon und Benzamid reagiren beim Zusammenschmelzen (Temperatur 140—150°) ganz ebenso wie jenes und das Acetamid.

Die Schmelze wird am besten durch wiederholtes Auskochen mit Wasser vom Bromammonium sowie von allem unveränderten Benzamid befreit, und die den Rückstand bildende Base ohne weiteres durch wiederholte fractionirte Destillation rein erhalten.

Elementaranalyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{11}NO$
Kohlenstoff	81.41	81.44 pCt.
Wasserstoff	5.33	4.98 »

Die Benzamidbase krystallisirt aus Weingeist in grossen farblosen Blättern. Sie schmilzt bei 102—103° und siedet bei 338—340°. Warmer Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. lösen die Base leicht.

Salzsaures Salz $C_{15}H_{11}NO . HCl$.

Krystallisirt aus einer Lösung der Benzamidbase in warmer Salzsäure in feinen verfilzten Nädelchen.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{11}NOCl$.
Chlor	13.51	13.78 pCt.

Auch heisses Wasser wirkt auf dieses Salz nur langsam zersetzend ein.

Die hier mitgetheilten Resultate zeigen, dass bei der Einwirkung von Acetamid, Formamid und Benzamid auf Bromacetophenon in der

That Körper entstehen, welche nach ihrer procentischen Zusammensetznng und der Dampfdichte als die erwarteten säureradikalsubstituirten Isoindole aufgefasst werden können.

Ob nun aber wirklich diese Substanzen oder vielleicht nur isomere Körper vorliegen, ist noch zu entscheiden.

Schliesslich bleibe nicht unerwähnt, dass auch das Chloraceton auf Säureamide unschwer einwirkt. Vermuthlich zeigen andere halogenirte Ketone ein gleiches Reactionsvermögen.

Ich hoffe in nicht langer Zeit einlässliche Mittheilungen machen zu können.

Universität Zürich; Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

---

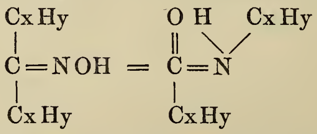
539. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen.

(Eingegangen am 1. October.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Dritte Mittheilung.]

Umlagerung von Ketoximen.

In meiner letzten Mittheilung[1]) habe ich bereits die naheliegende Vermuthung ausgesprochen, dass ebenso wie concentrirte Schwefelsäure auch andere Säuren unter geeigneten Bedingungen Umlagerungen von Ketoximen im Sinne folgender Gleichung bewirken können.



Das hat sich besonders für die Salzsäure (einschliesslich Acetylchlorid) bestätigt, gilt aber auch für Essigsäureanhydrid und Essigsäurehydrat.

Die Anwendung dieser Agentien ermöglicht, eine Anzahl Körper in die Untersuchung hineinzuziehen, bei denen die Behandlung mit Phosphorpentachlorid oder concentrirter Schwefelsäure sich verbietet.

Für die Beurtheilung der Constitution chemischer Verbindungen im Allgemeinen dürfte der Nachweis von Interesse sein, dass die hier in Betracht kommenden Atomverschiebungen unter so verschiedenen Umständen und bisweilen überraschend leicht stattfinden.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1507.

1. Umlagerung vermittelst Salzsäure.

Nach den bisherigen Versuchen wird am zweckmässigsten wie folgt operirt: Man löst die Substanz in dem zehnfachen Gewicht Eisessig, welcher mit $^1/_5$ Essigsäureanhydrid versetzt ist und leitet nun unter Abkühlung trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein.

Diphenylketoxim liefert dabei eine klare farblose Lösung. Erhitzt man dieselbe einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 100°, so findet eine völlige Umwandlung des Oxims in Benzanilid statt. Dasselbe bleibt auch in der Kälte gelöst. Auf Zusatz von Sodalösung fällt das Anilid ganz weiss aus und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein.

Methylphenylketoxim zeigt ein ganz entsprechendes Verhalten, nur scheidet sich das zunächst entstehende salzsaure Acetanilid beim Erkalten des Röhreninhaltes krystallinisch ab.

Auf Zusatz von Sodalösung bleibt das freiwerdende Acetanilid zumeist gelöst, wird aber aus der Lösung durch Aether leicht extrahirt. Einmaliges Umkrystallisiren aus Aether genügt zur Reinigung.

Bei beiden Oximen vollzieht sich die Umlagerung auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ueberlässt man die wie oben hergestellten salzsäurehaltigen Lösungen sich selbst, so wird die eine anscheinend nicht verändert, während in der anderen nach 12 bis 24 Stunden die krystallinische Abscheidung von salzsaurem Acetanilid auftritt. Binnen mehreren Tagen ist in beiden Fällen die Umsetzung vollendet. Angestellte Controlversuche zeigten, dass in Uebereinstimmung mit den gemachten Beobachtungen aus Lösungen von Benzanilid resp. Acetanilid in der 10 fachen Menge Eisessig mit oder ohne Zusatz von Essigsäureanhydrid trockene Salzsäure nur in letzterem Falle die salzsaure Verbindung ausfällt.

Die grosse Leichtigkeit, mit welcher die Umlagerung unter dem Einfluss von Salzsäure stattfindet, könnte es fraglich erscheinen lassen, ob die salzsauren Salze der Oximidoverbindungen, welche durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung entstehen, noch die unveränderten Basen enthalten. Jedoch wurden aus frisch dargestellten Präparaten mit Hülfe von kohlensaurem Natron die obigen Oximidokörper ganz intakt wiedergewonnen.

Methylpropylketoxim[1]).

Methylpropylketon lässt sich vermittelst freien Hydroxylamins leicht in die Oximidoverbindung überführen. Dieselbe stellt eine farblose ölige Flüssigkeit von angenehm würzigem Geruch dar.

---

[1]) Ueber das Verhalten von Methylisopropylketoxim vergl. Victor Meyer und A. Warrington, diese Berichte XX, 506.

Analyse:

0.1963 g Substanz gaben 24 ccm feuchten Stickstoff bei 24° C. und 754.4 mm Druck.

Ber. für $CH_3C(NOH)C_3H_7$		Gefunden
N	13.86	13.61 pCt.

Eine Lösung von 2 g des Oxims in 10 g Eisessig und 2 g Essigsäureanhydrid wurden wie oben mit Salzsäure behandelt und darauf im Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Dabei schieden sich nur einige Salmiakkrystalle und wenige Nädelchen aus, die beim Erhitzen den Geruch nach Aminbase entwickelten.

Der mit Soda neutralisirte und mit Aether von öligen Producten befreite Röhreninhalt wurde mit concentrirter Natronlauge in der Weise erhitzt, dass die dabei entwickelten flüchtigen Basen in vorgelegte Salzsäure eintreten mussten.

Durch fraktionirte Krystallisation der erhaltenen Platindoppelsalze aus verdünntem Alkohol konnte ausser den schwerlöslichen Octaëdern von Platinsalmiak (0.35 g) nur die Verbindung des Propylamins (1.35 g) in Form grosser, ziemlich leicht löslicher Nadeln gewonnen werden.

Analyse:

a) der Octaëder

0.1014 g Substanz lieferten 0.0444 g Platin.

Ber. für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	43.90	43.79 pCt.

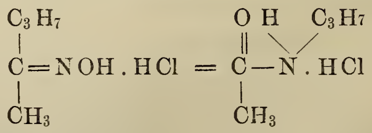
b) der Nadeln

0.1137 g Substanz lieferten 0.0422 g Platin.

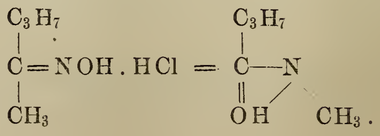
Ber. für $[N(C_3H_7)H_3Cl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	36.90	37.11 pCt.

Von Methylamin, welches bekanntlich ein in sechsseitigen Täfelchen krystallisirendes Platindoppelsalz bildet, war keine Spur entstanden.

Hiernach muss die Umlagerung des Oxims (von den Nebenproducten ist einstweilen abgesehen) ausschliesslich im Sinne folgender Gleichung erfolgt sein:



und nicht nach der Gleichung:



Auch wenn das Oxim mit dem 5fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf 100° erhitzt und dann mit dem dunkelgefärbten Reactionsproduct wie oben verfahren wird, resultiren als flüchtige Basen nur Ammoniak und Propylamin.

Analyse der Platindoppelsalze:

a) Oktaëder.

0.1040 g gaben 0.0456 g Platin = 43.85 statt 43.90 pCt.

b) Nadeln.

0.0912 g gaben 0.0336 g Platin = 36.85 statt 36.90 pCt.

Vergleicht man die aus dem Methylpropylketon schliesslich hervorgehenden Producte mit den bei mässiger Oxydation gebildeten, so findet man, dass durch Hydroxylamin und Umlagerung:

Essigsäure und Propylamin, durch Oxydation
Essigsäure und Propionsäure

entsteht.

2. Umlagerung vermittelst Acetylchlorid.

An der Hand von vergleichenden Versuchen sind Victor Meyer und A. Warrington[1]) zu der Ansicht gekommen, dass es Eigenthümlichkeit der Oxime mit tertiären Wasserstoffatomen sei, durch Behandlung mit Acetylchlorid Umlagerungen der in Rede stehenden Art zu erfahren.

Nach den angezogenen Mittheilungen werden Diphenylketoxim und Methylphenylketoxim durch Acetylchlorid bei Wasserbadwärme einfach in die Acetäther übergeführt.

Jedenfalls werden sich aber auch in diesen Fällen die Umlagerungsproducte der Oxime bilden, wenn die bei der Reaction freiwerdende Salzsäure genügend zur Wirkung kommen kann.

Erhitzt man die letztgenannten Oxime mit dem 10fachen Gewicht Acetylchlorid im geschlossenen Gefäss einige Stunden auf 100°, so werden sie in der That zum grossen Theil in bekannter Weise umgelagert.

Dass auch Methylpropylketoxim in dieser Weise umgelagert werden kann, ist nach seinem Verhalten gegen Salzsäure nicht zweifelhaft.

3. Umlagerung vermittelst Essigsäureanhydrid.

Diphenylketoxim giebt bei zweistündigem Erhitzen mit dem 10fachen Gewicht Essigsäureanhydrid auf 180° bereits in grösserer Menge Producte tiefer Zersetzung. Beim Eingiessen der sehr dunkel gefärbten Flüssigkeit in Wasser bleibt nur wenig ölige, stickstoff-

[1]) Diese Berichte XX, 506.

haltige Substanz — vermuthlich unreine Acetverbindung — ungelöst; in die wässerige Flüssigkeit gehen neben anderen Substanzen Acetanilid und Benzoësäure über und können der alkalischen resp. sauren Lösung mit Aether entzogen werden. Das Acetanilid ist sehr stark mit öligen Körpern verunreinigt.

Fügt man dem Diphenylketoxim etwas salzsaures Hydroxylamin hinzu, so wird es bei vierstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° bei weitem glatter in Acetanilid und Benzoësäure übergeführt.

Acetanilid und Benzoësäure müssen als Zersetzungsproducte primär entstandenen Benzanilids betrachtet werden; denn dieses wird unter den gleichen Bedingungen durch Essigsäureanhydrid fast vollkommen glatt in diese Substanzen zerlegt.

Methylphenylketoxim liefert, wenn es mit dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrid 6 Stunden auf 100° erhitzt wird, fast ausschliesslich den kürzlich von Rattner[1]) dargestellten Acetäther.

Derselbe scheidet sich beim Ausgiessen in Wasser als ein bald erstarrendes Oel ab. Aus Ligroïn krystallisirt er in garbenförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 55°. Von dem ungefähr bei derselben Temperatur schmelzenden ursprünglichen Oxim lässt sich die Verbindung durch ihre Unlöslichkeit in kalter Natronlauge und die Nichtfällbarkeit der ätherischen Lösung durch Salzsäure leicht unterscheiden.

Erhitzen des Oxims mit Essigsäureanhydrid auf höhere Temperatur liefert sehr dunkel gefärbte Lösungen, aus denen neben unreinem Acetäther oder Harzen, bei Behandlung der wässrigen Flüssigkeit mit Aether, nur ölige Producte isolirt werden können.

4. Umlagerung vermittelst Essigsäurehydrat.

Diphenylketoxim erleidet bei zweistündigem Erhitzen mit dem zehnfachen Gewicht Eisessig auf 180° zu einem beträchtlichen Theil ebenfalls die besprochene Umlagerung. Aus dem in Wasser unlöslichen Theil des hellbraunen Reactionsproductes kann mit Hülfe von Petroleumäther Benzanilid isolirt werden, während in der wässerigen Flüssigkeit sehr leicht Acetanilid und Benzoësäure nachzuweisen sind. Dass hier ein Theil des Benzanilids der Spaltung entgangen ist, steht in Uebereinstimmung mit der gemachten Beobachtung, dass Benzanilid durch Eisessig viel schwerer als durch Essigsäureanhydrid zerlegt wird.

---

[1]) Diese Berichte XX, 506.

Methylphenylketoxim giebt beim Erhitzen mit Eisessig ölige Producte, in denen kein Acetanilid nachzuweisen war.

Auf die Erklärung dieser Umlagerungen der Oximidoverbindungen werde ich näher eingehen, wenn auch das Verhalten ihrer Derivate, insbesondere der Aether näher bekannt ist.

Leipzig. Laboratorium des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

---

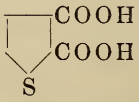
540. W. Grünewald: Ueber Ortho-Thioxen und Ortho-Thiophendicarbonsäure.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trotz zahlreichen synthetischen Versuchen, die von Rosenberg, Demuth u. A. im hiesigen Laboratorium unternommen sind, war es nicht gelungen, eine Ortho-Thiophendicarbonsäure darzustellen, während die Para- und eine Meta-Säure beschrieben sind. Da sich jedoch gerade an die Ortho-Dicarbonsäure verschiedene Fragen knüpfen, die für die Chemie des Thiophens von Interesse sind, so z. B. die, ob eine solche wie die Ortho-Benzoldicarbonsäure leicht ein Anhydrid bilde, ob dieses die charakteristischen Condensationen (Fluoresceïnbildung u. s. w.) eingehe u. s. w., so versuchte ich auf folgendem Wege zu der gesuchten Säure zu gelangen: Ich stellte mir zunächst mit Hülfe der schönen Paal'schen Synthese, die sich schon in so manchen Fällen für die Chemie des Thiophens als fruchtbringend erwiesen hat, aus β-Methyllävulinsäure

$$CH_3.CO.\overset{\displaystyle CH_3}{\dot{C}H}.CH_2.COOH$$

und Schwefelphosphor ein Ortho-Thioxen dar und führte dieses dann durch Oxydation in eine Dicarbonsäure:



über. Da nun, wie ich aus dem letzten Hefte dieser Berichte[1]) ersehe, Hr. Paal selbst dies Thioxen auf dem gleichen Wege dargestellt hat und weitere Versuche über dasselbe in Aussicht stellt, so habe ich meine diesbezüglichen Versuche abgebrochen und erlaube mir nur, im Nachfolgenden die bereits erzielten Resultate mitzutheilen.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2558.

Die β-Methyllävulinsäure stellte ich mir dar, indem ich in der bekannten Weise in den Acetessigäther zunächst durch Einwirkung von Chloressigäther den Rest der Essigsäure, dann durch Einwirkung von Jodmethyl eine Methylgruppe einführte und den so erhaltenen α-Methylacetbernsteinsäureäther mit Salzsäure verseifte. Die Säure wird in dieser Weise als ein röthlicher Syrup erhalten, und zwar resultirten aus 500 g Acetessigäther 250 g derselben.

Zur Darstellung des Ortho-Thioxens wurden je 10 g der β-Methyllävulinsäure mit 17 g sogen. Phosphortrisulfid innig gemischt und dann aus einer geräumigen Retorte destillirt. Ein schwaches Erwärmen genügte zum Einleiten der Reaction, welche sich durch die dabei entwickelte Wärme von selbst beendet. Auf diese Weise wurden aus 250 g Methyllävulinsäure ca. 150 g eines Reactionsproductes erhalten, welches als ein gelb gefärbtes übelriechendes Oel überdestillirt. Zur Reinigung wurde dasselbe zunächst einer fractionirten Destillation unterworfen, wobei etwa ein Drittel, wesentlich aus dem gesuchten Thioxen bestehend, zwischen 120—150° überging, während der Rest, welcher phenolartiger Natur ist, zwischen 150—250°, der Hauptmenge nach jedoch zwischen 220—235° überdestillirte. Die erstere Fraction wurde darauf 3 Stunden über festem Aetzkali am Rückflusskühler gekocht und dann über Natrium der fractionirten Destillation unterworfen.

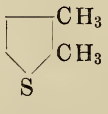
Das reine Ortho-Thioxen bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes, nach Petroleum riechendes Oel, welches bei 136—137° (corr.) siedet und bei 21° C. ein spec. Gew. = 0.9938 besitzt.

Die Analyse desselben ergab:

0.2505 g gaben 0.5224 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_4H_2S.(CH_3)_2$	Gefunden
S	28.57	28.64 pCt.

Seiner Entstehung nach kommt ihm die folgende Constitution zu:



Oxydation des Thioxens.

Zur Oxydation des Thioxens verwandte ich eine einprocentige alkalische Permanganatlösung; trotzdem jedoch die zur Oxydation beider Methylgruppen erforderliche Quantität Permanganat angewandt war, resultirte nur eine Monocarbonsäure, welche, aus dem Oxydationsgemisch mit Wasserdampf übergetrieben, einen Schmelzpunkt von 134.5° zeigte. Diese Säure wurde dann nochmals in der gleichen Weise oxydirt, allein auch so wurde nur ein Gemisch von Mono- und Dicarbonsäure erhalten. Die beiden wurden durch Behandlung mit Wasserdampf getrennt, wobei erstere mit den Dämpfen überging,

während letztere aus dem eingeengten Rückstand in langen Nadeln krystallisirte. Diese Säure ist bei 260° noch nicht geschmolzen und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen. Erhitzt man dieselbe mit Resorcin einige Zeit auf 200°, so resultirt eine Schmelze, deren concentrirte alkalische Lösung dunkelroth gefärbt ist, beim Verdünnen jedoch gelb wird und dann eine schöne gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Die Säure gleicht in diesem Punkte der Phtalsäure.

Eine Analyse ergab:

0.1386 g gaben 0.1865 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_4H_2S.(COOH)_2$	Gefunden
S 18.60	18.48 pCt.

Das Silbersalz, durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat dargestellt, bildet in Wasser unlösliche weisse Flocken, deren Analyse ergab:

I. 0.0554 g gaben 0.041 g Chlorsilber.
II. 0.0704 g gaben 0.0393 g Silber.

Ber. für $C_4H_2S.(COOAg)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ag 55.95	55.70	55.85 pCt.

Das Bleisalz, in der gleichen Weise wie das Silbersalz dargestellt, fällt ebenfalls in weissen Flocken aus, deren Analyse ergab:

0 1417 g gaben 0.1136 g Bleisulfat.

Ber. für $C_4H_2S.(COO)_2Pb$	Gefunden
Pb 54.9	54.77 pCt.

Das Baryumsalz wurde durch Versetzen einer Lösung des Ammonsalzes mit Baryumnitrat erhalten und scheidet sich aus der eingeengten Lösung in farblosen Krystallen aus, die kein Krystallwasser enthalten. Es ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

0.1067 g gaben 0.0807 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_4H_2S.(COO)_2Ba$	Gefunden
Ba 44.63	44.46 pCt.

Der Dimethyläther, aus dem Silbersalz durch Erwärmen mit Jodmethyl erhalten, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, die bei 59.5° schmelzen und deren Analyse ergab:

0.0508 g gaben 0.0599 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_4H_2S.(COOCH_3)_2$	Gefunden
S 16.0	16.2 pCt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

541. Emil Jacobsen und Paul Julius: Ueber ein Condensationsproduct der Zimmtsäure und Gallussäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Die zuerst von Seuberlich zur Darstellung des Anthragallols benutzte Reaction ist in neuerer Zeit zur Darstellung einer grossen Anzahl von Oxyanthrachinonen angewandt worden. Da bei allen diesen Synthesen bisher ausschliesslich Benzoësäure und Oxybenzoësäure angewandt wurden, schien es uns interessant, auch solche einbasische, aromatische Carbonsäuren in das Bereich dieser Untersuchungen zu ziehen, deren Carboxylgruppe nicht direct an einem Kohlenstoffatom des Benzolkernes sitzt.

Wir haben einen solchen Versuch zunächst mit der Zimmtsäure angestellt. Dieselbe vereinigt sich sehr leicht mit einem Molekül Gallussäure, dem wir dem Namen »Styrogallol« geben möchten. Zur Darstellung desselben erhitzt man 10 Theile Zimmtsäure und 17 Theile Gallussäure mit 150 Theilen conc. Schwefelsäure durch 2 bis 3 Stunden im Wasserbade auf 45 bis 55° C. Schon bei 55° C. macht sich schwacher Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar und bei 65° bis 70° tritt unter Bildung brauner, amorpher, wasserlöslicher Substanzeu und reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure vollständige Zerstörung ein. Die tief roth gefärbte Schmelze wird nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen, und das ausgeschiedene blassgrün gefärbte, aus mikroskopischen Nädelchen bestehende Pulver abfiltrirt und andauernd mit kochendem, etwas angesäuertem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen kocht man den Filterrückstand mit wenig Alkohol aus und saugt denselben heiss ab; der Rückstand besteht aus fast ganz reinem Styrogallol, das allerdings noch grün gefärbt ist. Mit Ausnahme von kochendem Alkohol, Eisessig und Anilin, worin es schwer löslich ist, wird das Styrogallol von allen anderen neutralen Lösungsmitteln so gut wie gar nicht aufgenommen. Aus den zuerst genannten Lösungsmitteln erhält man es beim Erkalten in Form von hellgelben, mikroskopischen Nädelchen.

Das Styrogallol schmilzt noch nicht bei 350° und sublimirt fast unzersetzt; man erhält auf diese Weise bei der nötigen Vorsicht schöne, grosse, gelbe, glänzende Nadeln.

In Alkalien löst sich das Styrogallol mit schön grüner Farbe, die beim Erwärmen durch Blau in Violett und schliesslich Roth übergeht. Concentrirte Schwefelsäure löst mit schön gelbrother Farbe, beim Erwärmen der Lösung entweicht schweflige Säure.

An Stelle von Gallussäure kann zur Darstellung des Styrogallols die entsprechende Menge Tannin verwendet werden. In beiden Fällen beträgt die Ausbeute etwa 90 pCt. der Theorie.

Die Analyse führte für das Styrogallol zur Formel $C_{16}H_{10}O_5$.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{10}O_5$
C	68.16	68.08 pCt.
H	3.50	3.54 »
O	—	28.38 »

Es ist daher anzunehmen, dass die Bildung des Styrogallols nach der folgenden Gleichung verläuft:

$$C_6H_5 . CH : CH . COOH + C_6H_2(OH)_3COOH = C_{16}H_{10}O_5 + 2H_2O.$$

Indessen kann auch die Akrylsäuregruppe der Zimmtsäure an der Reaction Theil haben und dürfte aus diesem Grunde von der Aufstellung einer Constitutionsformel vorläufig Abstand zu nehmen sein, ehe nicht weitere Untersuchungen angestellt sind.

Bei der Oxydation des Styrogallols mit verdünnter Salpetersäure erhält man reichlich Phtalsäure.

Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid liefert das Styrogallol ein Acetylderivat, das aus Essigsäure umkrystallisirt, blassgelbe Nädelchen darstellt.

Nach einer vorläufigen Analyse scheint ein Triacetylderivat von der Formel $C_{22}H_{16}O_8$ entstanden zu sein.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{16}O_8$
C	65.09	64.70 pCt.
H	4.07	3.93 »
O	—	31.37 »

Das Styrogallol ist ein Farbstoff, der mit Beizen, dem Nitroalizarin ähnliche Töne erzeugt. Die Färbungen sind vollkommen seifenecht.

Da äussere Verhältnisse uns an der Fortsetzung dieser Arbeit hindern, so haben wir dieselbe Hrn. St. v. Kostanecki, dessen Arbeitsfeld sich, wie bekannt, auf ähnliche Körper erstreckt hat, überlassen. Wir dürfen wohl im Namen dieses Herrn noch für einige Zeit um alleinige Ueberlassung des fraglichen Arbeitsgebietes bitten.

Berlin, im August 1887.

542. Oscar Bally: Ueber phenylirte Piperidin- und Pyridinbasen.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Phenylirte Piperidine sind bisher noch ebensowenig als wie Homologe der Phenylpyridine beschrieben worden.

Auf Veranlassung von Prof. Hantzsch habe ich einige hierher gehörige Verbindungen, zum Theil nach der Methode von Prof. Ladenburg und mit freundlichst ertheilter Genehmigung des letzteren, dargestellt.

γ-Phenylpiperidin, (γ) $C_6H_5 . C_5H_{10}N$, lässt sich sehr glatt und quantitativ aus γ-Phenylpyridin[1]) ohne irgend welche Nebenproducte gewinnen. Nach den weiter unten bei Phenyllupetidin angegebenen Beobachtungen wurde von einer Reinigung durch das Nitrosoderivat oder die Acetylverbindung abgesehen und die Base vielmehr einfach durch Destillation gereinigt.

Diese siedet bei 255—257° unter 727 mm Druck, also fast 20° niedriger als Phenylpyridin, und schmilzt frisch destillirt bei 57.5—58°.

Zufolge der Analyse ist sie frei von jeder Spur unveränderten Phenylpyridins:

	Ber. für $C_{11}H_{15}N$	Gefunden
C	81.97	81.99 pCt.
H	9.34	9.34 »

da Phenylpyridin $C_{11}H_9N$ 85.16 pCt. Kohlenstoff und 5.80 pCt. Wasserstoff enthält.

γ-Phenylpiperidin ist eine starke, in Wasser fast unlösliche Base; sie zieht Kohlensäure aus der Luft an, was man am Steigen des Schmelzpunktes der an der Luft verweilenden Präparate und am Brausen derselben mit Säure erkennt. Ihre Salze sind im Gegensatze zu denen der Pyridinbase leicht löslich.

Das salzsaure Salz bildet Nadeln, das Platindoppelsalz fällt nur aus ziemlich concentrirter Lösung in Form orangefarbener Blätter aus und schmilzt umkrystallisirt bei 204—207°.

Sehr charakteristisch für das Hexahydrür ist sein Verhalten zu Pikrinsäure, welche auch in concentrirter Lösung keine Fällung giebt, während sie mit der ursprünglichen Base selbst in sehr verdünnter Lösung einen Niederschlag erzeugt.

Die am leichtesten zugängliche phenylirte Piperidinbase ist das aus symmetrischem Phenyllutidin hervorgehende Phenyllupetidin.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1518.

Symmetrisches Phenyllutidin, $C_5NH_2\begin{cases} CH_3 & (\alpha) \\ C_6H_5 & (\gamma) \\ CH_3 & (\alpha) \end{cases}$, ist ebenfalls noch nicht beschrieben worden.

Durch Verseifung des aus Benzaldehyd, Acetessigester und Ammoniak entstandenen Phenyllutidindicarbonsäureesters mit alkoholischem Kali und Erhitzen des so erhaltenen phenyllutidindicarbonsauren Kalis mit Kalk geht ein grünlichgelbes Oel über, das nach einiger Zeit grösstentheils erstarrt und sich in Aether mit grünblauer Fluorescenz löst. Am vortheilhaftesten ist es, bei möglichst niedriger Temperatur und mit leuchtender Flamme zu destilliren.

Zur Reinigung wurde die Base in heisser Salzsäure gelöst, das beim Erkalten auskrystallisirte Chlorhydrat in wässeriger Lösung mit Thierkohle gekocht und das alkalisch gemachte Filtrat mit Aether extrahirt. Aus dieser jetzt nicht mehr fluorescirenden Lösung krystallisirt die Base beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in schönen, abgeplatteten Prismen vom Schmelzpunkt 54.5—55°. Unter 731 mm Druck siedet sie bei 287°.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N$	Gefunden
N	7.65	7.77 pCt.

Die Salze des Phenyllutidins sind meist schwer löslich.

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}N, HCl + 3H_2O$, bildet feine, filzige Nadeln, welche bei 120° ihr Wasser verlieren und alsdann bei 300° noch nicht schmelzen.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N, HCl + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	19.74	19.41 pCt.
Cl	12.97	12.23 »

Aus seiner Lösung fällt Platinchlorid das

Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{13}N, HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, welches sich beim Kochen schwierig löst und in orangefarbenen Nadeln auskrystallisirt.

	Ber. für $(C_{13}H_{13}N, HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$	Gefunden
H_2O	8.49	8.17 pCt.
Pt	22.90	23.04 »

Das Nitrat, $C_{13}H_{13}N, HNO_3$, nadelförmige Krystalle bildend, schmilzt bei 177° unter Zersetzung.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N, HNO_3$	Gefunden
N	11.38	11.19 pCt.

Das Dichromat und das bei 222° schmelzende Pikrat krystallisiren ebenfalls in Nadeln.

γ-Phenyllutidin lässt sich unter denselben Bedingungen wie Phenylpyridin zu dem Hexahydrür, $C_{13}H_{19}N$, reduciren; indess minder glatt, weil die Reduction partiell noch weiter fortschreitet und neben der

Base noch einen Kohlenwasserstoff entstehen lässt, trotzdem andererseits immer noch kleine Mengen unveränderter Pyridinbase vorzufinden sind.

Man wendet auf 1 Theil in absolutem Alkohol gelöstes Phenyllutidin etwa $2^1/_2$ Theile Natrium an, destillirt alsdann den Alkohol ab, äthert den Rückstand nach Zufügen von etwas Wasser aus und entzieht dem Aether durch Salzsäure die basischen Producte.

Die Trennung der vorwiegend vorhandenen Piperidinbase von unverändertem Pyridinderivat wurde anfänglich vermittels salpetriger Säure versucht; es entstand auch ein zähflüssiges Nitrosoproduct, doch war dasselbe nicht leicht in die Base selbst zurückzuverwandeln. Noch weniger gelang dies mit der Acetylverbindung. Dieselbe bildete sich zwar beim Kochen mit Essigsäureanhydrid sehr leicht als ein ebenfalls dickes, gegen verdünnte Säuren unempfindliches Oel, widerstand aber der Spaltung durch Säuren oder Alkalien auch bei 200° sehr energisch.

Durch Destillation kann man aber die Piperidinbase leicht rein erhalten, da sie beträchtlich niedriger siedet als Phenyllutidin. Das so erhaltene:

γ-Phenyllupetidin, $C_6H_5 . C_5H_8(CH_3)_2N$, bildet ein farbloses, bei 274° unter 731 mm Druck siedendes und bei —16° noch nicht erstarrendes Oel von eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch.

Zufolge der Analyse der mit Natrium und Kali getrockneten Base ist sie vollständig frei von Phenyllutidin.

Ber. für $C_{13}H_{19}N$		Gefunden
C	82.54	82.06 pCt.
H	10.05	10.26 »

Auch die Salze des Phenyllupetidins sind im Allgemeinen leichter löslich als diejenigen des Phenyllutidins.

Chlorhydrat und Nitrat krystallisiren in schönen Prismen, im Unterschiede zu den seidenartigen Nadeln der betreffenden Phenyllutidinsalze.

Phenyllupetidinnitrat schmilzt unter Zersetzung bei 210° und ergab bei der Analyse:

Ber. für $C_{13}H_{19}N, HNO_3$		Gefunden
C	61.90	61.97 pCt.
H	7.94	8.47 »

Das Platinsalz, goldfarbene Blättchen bildend und in warmem Wasser leicht löslich, schmilzt bei 237°.

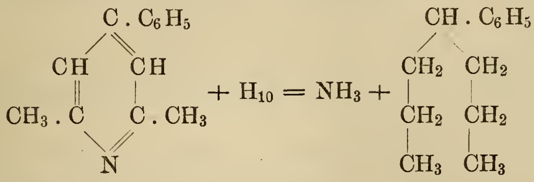
Ber. für $(C_{13}H_{19}N, HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.58	24.31 pCt.

Mit Kaliumbichromat giebt das Chlorhydrat einen krystallinischen Niederschlag, mit Pikrinsäure dagegen auch in alkoholischer Lösung der Base keine Fällung.

Das in Salzsäure nicht lösliche Reductionsproduct des Phenyllutidins ist stickstofffrei und höchst wahrscheinlich ein

$$\iota\text{-Heptylbenzol, } C_6H_5.CH{<}{}^{CH_2\,CH_2\,CH_3}_{CH_2\,CH_2\,CH_3},$$

welches nach folgender Gleichung entstanden sein muss:



Zu dieser Annahme berechtigt sowohl der bei der Reduction auftretende Ammoniakgeruch als auch eine zum Theil leider verunglückte Analyse:

	Ber. für $C_6H_5.C_7H_{15}$	Gefunden
C	88.63	—
H	11.36	11.96 pCt.

Zur weiteren Untersuchung reichte die sehr geringe Menge der Substanz nicht mehr hin.

Die Ammoniumverbindungen der Pyridinbasen werden bekanntlich nach A. W. Hofmann durch Kali in eigenthümlicher, complicirter Weise verändert [1]). In der Hoffnung, dass dieselbe Reaction bei dem höher molecularen Phenyllutidin beständigere Umwandlungsproducte liefern könnte, studirte ich die

Einwirkung von Kali auf Methyl-γ-Phenyllutidyliumjodid.

Digerirt man γ-Phenyllutidin längere Zeit mit Jodmethyl am Rückflusskühler, so scheidet sich das Jodmethylat als weisse Masse aus. Dasselbe ist in Wasser, selbst in heissem, schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten einer heissgesättigten Lösung in kleinen, körnigen Krystallen aus.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N, CH_3J$	Gefunden
J	39.07	38.64 pCt.

Es wurde nun versucht, mit diesem Körper die Hofmann'sche Reaction auszuführen; leider aber ohne viel positiven Erfolg.

Die Einwirkung von concentrirter Kalilauge in der Kälte auf eine wässrige Lösung des Jodids ergiebt unter Violettfärbung der Masse

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1497.

eine huminartige Gallerte, aus welcher Aether eine schmierige, braune Base auszieht. Dieselbe bildet mit Salzsäure ein leicht lösliches Chlorhydrat, welches identisch ist mit dem aus Methyl- Phenyllutidyliumjodid durch Schütteln mit Chlorsilber erhaltenen Chlorid. Durch die Analyse und den bei 248—250° liegenden Schmelzpunkt der aus beiden Chloriden erhaltenen Platindoppelsalze wurde dies festgestellt.

Ber. für $(C_{13}H_{13}NCH_3Cl)_2PtCl_4$		Gefunden aus dem Ammoniumjodid erhalten durch AgCl	durch KOH und HCl
Pt	24.20	23.95	23.87 pCt.

Hieraus folgt, dass die im Aether enthaltene Base Methylphenyllutidyliumhydrat, beziehentlich ein in nächster Beziehung zu demselben stehendes Derivat gewesen ist.

Lässt man nach der Vorschrift von Hofmann zwei Gewichtstheile festes Kali und einen Gewichtstheil festes Jodid fein gepulvert und innig gemischt dadurch in Reaction treten, dass man etwas Wasser aufspritzt, so entstehen trotz heftiger Erwärmung und Aufblähung der Masse nur wenig übelriechende Dämpfe. In der Vorlage sammeln sich auf dem Wasser klare Oeltröpfchen, welche später krystallinisch erstarren. Die abgepressten Krystalle schmelzen bei 55° und sind hiernach regenerirtes Phenyllutidin; die Hauptmasse wird auch hier in unerquickliche huminartige Materie verwandelt. Ich habe deshalb von der weiteren Verfolgung dieses Processes abgesehen.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

---

543. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Constitution einiger Pyrrolabkömmlinge.

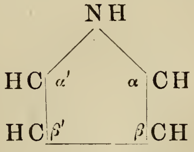
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Constitution der auf dem Wege der Substitution aus dem Pyrrol erhaltenen Verbindungen, beziehungsweise deren Abkömmlinge, war, bezüglich der Stellung der einzelnen Gruppen zum Stickstoff, bisher nur in den Fällen mit Sicherheit zu bestimmen, in denen die Substitution des Imidwasserstoffs Statt hatte. In einer vorläufigen Mitteilung[1]) haben wir vor einiger Zeit nun angedeutet, wie man in einigen Fällen die Stellung der den Pyrrolwasserstoff substituirenden

[1]) Diese Berichte XX, 698.

Gruppen bestimmen kann. Wir geben heute eine genauere Beschreibung unserer in dieser Hinsicht angestellten Versuche.

Im vorigen Jahre[1]) zeigten wir, dass die C-Acetylcarbopyrrolsäure $\left(C_4H_2NH<{COCH_3 \atop COOH}\right)$ in Folge ihrer Synthese und der Art ihrer Zersetzung die Acetyl- und Carboxylgruppe symmetrisch zum Stickstoff gelagert enthält; dieses vorausgesetzt muss auch dem C-Diacetylpyrrol $\left(C_4H_2NH<{COCH_3 \atop COCH_3}\right)$ eine gleiche symmetrische Constitution zukommen: denn beide Körper gaben bei der Oxydation dieselbe Pyrrolketondicarbonsäure $\left(C_4H_2NH<{COCOOH \atop COOH}\right)$ und dieselbe Pyrroldicarbonsäure $\left(C_4H_2NH<{COOH \atop COOH}\right)$, welche letzteren Säuren ihrerseits wieder als symmetrisch angesprochen werden müssen. Es blieb nun nur noch übrig zu bestimmen, ob diese obigen Körper als $\alpha\alpha$- oder $\beta\beta$- Derivate aufzufassen seien.



Wir haben auf dem Wege des Versuchs diese Frage für das C-Diacetylpyrrol und die Pyrroldicarbonsäure beantwortet; letzteren kommt, wie wir unten auseinandersetzen werden, die Stellung $\alpha\alpha$ zu, und somit glauben wir die Constitution der sämmtlichen oben erwähnten vier Verbindungen bestimmt zu haben.

I. Ueber die Constitution des C-Diacetylpyrrols.

Dibromdiacetylpyrrol $\left(C_4Br_2NH<{COCH_3 \atop COCH_3}\right)$ verwandelt sich bei der Oxydation mit Salpetersäure in Bibrommaleïnimid, und da diese Umwandlung sich leicht und vollständig bei niederer Temperatur vollzieht, so folgt daraus, dass die beiden Bromatome die Stellung $\beta\beta$ und demnach die Acetylgruppen die Stellung $\alpha\alpha$ einnehmen.

Bibromdiacetylpyrrol, $C_4\overset{\beta}{Br_2}\overset{\alpha}{(COCH_3)_2}NH$. Um diese Verbindung zu erhalten, wurde Brom in Dampfform auf eine wässrige, warme Lösung von 2 g Pyrrylendimethyldiketon in ca. 700 ccm Wasser unter beständigem Schütteln der Flüssigkeit einwirken gelassen. Es bildet sich sofort eine aus weissen Nadeln bestehende Fällung, die,

[1]) Diese Berichte XIX, 1956.

sobald das Brom nicht mehr aufgenommen wird, in der Art sich vermehrt hat, dass die Flüssigkeit in eine halbfeste Masse verwandelt ist. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit Wasser krystallisirt man die Verbindung aus heissem Alkohol um. Beim Abkühlen scheiden sich weisse, bei 171—172° schmelzende Nadeln ab, die, sobald man von reinem Diacetylpyrrol ausgegangen ist, schon völlig rein sich erweisen. Die Ausbeute ist theoretisch.

	Gefunden	Berechnet für $C_4Br_2(COCH_3)_2NH$
Br	51.71	51.78 pCt.

Das Bibromdiacetylpyrrol ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, mehr in heissem Alkohol, aus welcher letzteren Lösung es fast vollständig beim Abkühlen wieder herausfällt; es ist löslich in Aether und löst sich ebenfalls in den kohlensauren Alkalien.

Mononitrobibromacetylpyrrol, $C_4\overset{\beta}{Br_2}(\overset{\alpha}{NO_2})(\overset{\alpha}{CO}CH_3)NH$. Löst man Bibromdiacetylpyrrol in rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, so wird eine Acetylgruppe durch die Nitrogruppe ersetzt. 8 g Bibromdiacetylpyrrol wurden allmählich in 80 g rauchender Salpetersäure (d = 1.50), die äusserlich durch Wasser gekühlt war, eingetragen. Giesst man die nicht gefärbte Lösung in ca. 1 L kaltes Wasser, so erhält man sofort eine bedeutende weisse Fällung, die auf's Filter gebracht und mit Wasser gewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man dieselbe noch einige Male aus heissem Alkohol um. Man erhält so lange weisse, bei 206° schmelzende Nadeln. Aus 8 g Bibromdiacetylpyrrol wurden 7 g Rohproduct erhalten. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_4Br_2(NO_2)(COCH_3)NH$
N	8.72	8.97 pCt.
Br	51.31	51.28 »

Das α-Nitro-α-acetyl-β-bibrompyrrol ist löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, heisser Essigsäure und Benzol, unlöslich in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. In siedendem Wasser ist es sehr schwer löslich; die Lösung ist gelb gefärbt und lässt beim Abkühlen Nadeln fallen. In den Alkalien, sowie deren kohlensauren Verbindungen löst es sich leicht mit intensiv gelber Farbe. Seine Bildung aus dem Bibromdiacetylpyrrol lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$C_4\overset{\beta}{Br_2}(\overset{\alpha}{CO}CH_3)_2NH + NO_3H = C_4\overset{\beta}{Br_2}(\overset{\alpha}{CO}CH_3(\overset{\alpha}{NO_2})NH + C_2H_4O_2.$$

Löst man das Bibromdiacetylpyrrol in rauchender Salpetersäure und erwärmt die Lösung auch nur kurze Zeit auf dem Wasserbade, so findet eine andere Reaction statt; denn beim Giessen der Salpeter-

säurelösung in Wasser erhält man statt der bei 206° schmelzenden Nadeln bei 227° schmelzendes Bibrommaleïnimid.

Dinitrodibrompyrrol, $\overset{\beta}{C_4Br_2}\overset{\alpha}{(NO_2)_2}NH$. Beim Behandeln des Bibromnitroacetylpyrrols mit einem stark abgekühlten Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure gelingt es noch einmal die Acetylgruppe herauszunehmen und so ein Dinitrobibrompyrrol zu erhalten.

Zur Darstellung dieses Körpers empfiehlt es sich, nie mehr wie 1 g Bibromnitroacetylpyrrol in 20 g rauchender, auf — 18° abgekühlter Salpetersäure (d = 1.50) einzutragen. Zu dieser Salpetersäurelösung giebt man sodann allmählich ungefähr das doppelte Volumen concentrirter, auf dieselbe Temperatur abgekühlter Schwefelsäure. Die merklich entfärbte Lösung wird schliesslich in 200—300 ccm Eiswasser gegossen. — Die anfangs gelbgefärbte klare Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit eine Fällung von seidenglänzenden Blättchen ab, während die Lösung sich nach und nach entfärbt. Nach einigem Stehen filtrirt man, wäscht mit wenig Wasser und krystallisirt schliesslich die neue Verbindung aus heissem Wasser einige Male um. Man erhält so reines Dinitrobibrompyrrol, das unter starker Gasentwickelung und Zersetzung ungefähr um 169° schmilzt. Es bildet grosse gelbe Blätter, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, das sie im Vacuum über Schwefelsäure nicht verlieren. Bei 100° entweicht das Wasser; gleichzeitig jedoch beginnt bei dieser Temperatur schon eine Sublimation, so dass die Wasserbestimmungen in Folge dessen stets zu hoch ausfallen:

Bei der Analyse der über Chlorcalcium bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $C_4Br_2(NO_2)_2NH + H_2O$
C	14.43	14.41 pCt.
H	1.17	0.91 »

Die Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_4Br_2(NO_2)_2NH$
N	13.38	13.33 pCt.

$\alpha\alpha'$-Dinitro-$\beta\beta'$-bibrompyrrol ist leicht löslich in heissem Wasser, in Aether, Alkohol, Essigäther und heissem Benzol.

Es löst sich in den kohlensauren Alkalien mit intensiv gelber Farbe unter Entwickelung von Kohlensäure. Aus concentrirter Natronlösung scheidet sich die Natriumverbindung in Form langer gelber Nadeln ab. Die Kaliumverbindung ist auch in heissem Wasser nur wenig löslich. Die Bildung des Dinitrobibrompyrrols aus Nitrobibromacetylpyrrol lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\overset{\beta}{C_4Br_2}\overset{\alpha}{(NO_2)}\overset{\alpha}{(COCH_3)}NH + HNO_3 = \overset{\beta}{C_4Br_2}\overset{\alpha}{(NO_2)_2}NH + C_2H_4O_2.$$

Wie wir oben schon gesagt haben, gelingt diese Reaction nur bei niederer Temperatur; denn trägt man in die Lösung des Nitrobibromacetylpyrrols in Salpetersäure concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein, so erhält man statt des oben beschriebenen Dinitrodibrompyrrols Bibrommaleïnimid.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Umwandlung stattfindet, brachte uns auf den Gedanken zu versuchen, ob aus dem Binitrobibrompyrrol nicht auch ohne Mitwirkung eines Oxydationsmittels sich das Bibrommaleïnimid erhalten liesse, etwa durch einfache Umlagerung der Sauerstoffatome unter Entwickelung von Stickoxyd gemäss folgender Gleichung:

$$C_4 \overset{\beta}{Br_2} (N \overset{\alpha}{O_2})_2 NH = C_4 \overset{\beta}{Br_2} \overset{\alpha}{O_2} NH + 2 NO.$$

Wir haben gefunden, dass man in der That das Imid der Bibrommaleïnsäure erhalten kann, wenn man das Binitrobibrompyrrol direct oder mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt.

Erhitzt man Binitrobibrompyrrol (0.5 g) in einem im Schwefelsäurebade befindlichen Röhrchen, so beobachtet man um ungefähr 165° eine sehr lebhafte Zersetzung; es füllt sich das Röhrchen mit salpetrigsauren Dämpfen, während gleichzeitig die kälteren Wände sich mit einem krystallinischen festen Körper bedecken. Zur Reinigung desselben löst man den ganzen Röhrcheninhalt in wenig heissem Wasser und erhält beim Abkühlen Krystalle vom Schmelzpunkt 227°, die alle Eigenschaften des Bibrommaleïnimids aufweisen. Die Brombestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_4Br_2O_2NH$
Br	62.43	62.74 pCt.

Um mit Sicherheit die Natur der gasförmigen Producte, die sich bei der eben beschriebenen Zersetzung bilden, festzustellen, haben wir den Versuch im Vacuum wiederholt. Wir bedienten uns der Quecksilberpumpe und erhielten ein völlig farbloses Gas, das fast vollständig von einer schwefelsauren Eisenoxydullösung absorbirt wurde. Hierdurch ist bewiesen, dass das Dinitrobibrompyrrol beim Erhitzen sich im Sinne der oben angegebenen Gleichung spaltet in:

Bibrommaleïnimid und Stickoxyd (NO).

Die Menge der Zersetzungsproducte entspricht indessen nicht genau der von der Theorie geforderten, denn ein Theil der ursprünglichen Substanz sublimirt ohne sich zu zersetzen an die kälteren Wände des Zersetzungsgefässes; ausserdem bildet sich neben dem Imid in geringer Menge etwas verharzte Masse.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Dinitrobibrompyrrol bei gewöhnlicher Temperatur nicht; erwärmt man auf dem Wasser-

bade, so erfolgt Lösung. Diese Lösung enthält indessen unverändertes Dinitrobibrompyrrol. Erhitzt man dieselbe höher, so erhält man quantitativ Bibrommaleïnsäure, folgender Gleichung gemäss:

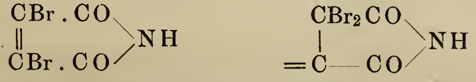
$$C_4Br_2(NO_2)_2NH + 2H_2O = C_4Br_2H_2O_4 + NH_3 + 2NO.$$

1 g Dinitrobibrompyrrol wurde mit 20 ccm concentrirter Schwefelsäure in einem grossen Kolben direct über der Flamme erhitzt. Dabei trat plötzlich eine heftige Reaction ein, und während der Kolben sich mit rothen Dämpfen füllte, setzte sich an den Wänden ein krystallinisches Sublimat ab. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether behandelt und so eine krystallinische, weisse bei 123—125° schmelzende Masse erhalten. Dieser Körper besass alle Eigenschaften der Bibrommaleïnsäure und verwandelte sich im Kohlensäurestrom destillirt in das bei 114—115° schmelzende Anhydrid.

Bibromdiacetylpyrrol lässt sich also, wie wir das eben beschrieben haben, leicht in Bibrommaleïnimid oder die entsprechende Säure verwandeln; man kann, je nach der Art der Einwirkung der Salpetersäure, wenn man bei Wasserbad-Temperatur arbeitet, direct zu ersterem Körper gelangen, oder aber, wenn man die Reactionen bei niedriger Temperatur vor sich gehen lässt, eine Reihe von Zwischenkörpern zunächst erhalten.

Es ist sicher, dass, wie nun auch die Constitution der Maleïnsäure sei, im Bibrommaleïnimid die beiden Bromatome zum Stickstoff in der β-Stellung sich befinden. Will man nun bei den oben beschriebenen Reactionen, die leicht und bei niederer Temperatur von Statten gehen, nicht eine intermoleculare Umlagerung annehmen, so muss man zugeben, dass in allen oben erwähnten Verbindungen das Brom die $\beta\beta$-Stellung einnimmt und in Folge dessen nothwendiger Weise das Diacetylpyrrol die Acetylgruppen in der $\alpha\alpha$-Stellung enthalte.

Ueberdies glauben wir, dass, unter Zugrundelegung der jetzt allgemein angenommenen Pyrrolformel, aus den beschriebenen Reactionen als ziemlich wahrscheinlich hervorgeht, dass dem Imid und der Bibrommaleïnsäure, in Folge dessen auch der Maleïnsäure, eher die symmetrische als die unsymmetrische Formel zukommt:



Es steht dies in guter Uebereinstimmung mit den interessanten Resultaten der jüngsten Veröffentlichungen von R. Anschütz[1]).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 239, 161.

II. Ueber die Constitution der Pyrroldicarbonsäure.

Das Verhalten der Bibrompyrroldicarbonsäure zu rauchender Salpetersäure entspricht vollständig dem des Bibrombiacetylpyrrols. — Man erhält die Bibrompyrroldicarbonsäure leicht aus dem weiter unten zu beschreibenden bei 222° schmelzenden Aether, indem man denselben während einiger Zeit mit einer verdünnten Kalilösung kocht. Beim Ansäuern dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man eine aus weissen Nadeln bestehende Fällung, die unlöslich in Wasser sind und unter Zersetzung erst bei sehr hoher Temperatur schmelzen.

Die Bibrompyrroldicarbonsäure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in rauchender Salpetersäure unter Entwickelung von Kohlensäure. Giesst man die salpetersaure, gelbgefärbte Lösung in Eiswasser, so bildet sich fast sogleich eine aus kleinen seidenglänzenden Blättchen bestehende Fällung, die aufs Filter gebracht und einige Male aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Beim Abkühlen wurden grosse gelbgefärbte Blätter erhalten, die unter Zersetzung um 169° schmolzen und gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem aus dem Bibromdiacetylpyrrol erhaltenen $\alpha\alpha'$-Binitro-$\beta\beta'$-bibrompyrrol, $C_4\overset{\beta}{Br_2}(N\overset{\alpha}{O_2})_2NH$, besassen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_4Br_2(NO_2)_2NH + H_2O$
C	14.49	14.41 pCt.
H	1.37	0.91 »

Das so erhaltene Binitrobibrompyrrol zersetzte sich beim Erhitzen in Stickoxyd und Bibrommaleïnimid und gab mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt Bibrommaleïnsäure.

Die vom Rohdinitrobibrompyrrol abfiltrirte Flüssigkeit enthielt in geringer Menge Bibrommaleïnimd, das sich daraus durch Aether ausziehen liess.

Kocht man die Lösung der Bibrompyrroldicarbonsäure in Salpetersäure bis zum Aufhören der Entwickelung der rothen Dämpfe und giesst dann die abgekühlte Lösung in kaltes Wasser, so lässt sich aus dieser Lösung nur das bei 227° schmelzende Bibrommaleïnimid erhalten.

Die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf die Bibrompyrroldicarbonsäure bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_4\overset{\beta}{Br_2}(C\overset{\alpha}{O}OH)NH + 2NO_3H = C_4Br_2(NO_2)_2NH + 2CO_2 + 2H_2O$$

und diese Reaction beweist wiederum, selbst wenn man nicht Rück-

sicht nehmen wollte auf die zwischen dem Biacetylpyrrol und der Pyrroldicarbonsäure bestehenden Beziehungen, dass in letzterem Körper die beiden Carboxylgruppen sich in der $\alpha\alpha$-Stellung befinden.

III. Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf den Pyrroldicarbonsäuremethyläther.

Das Verhalten der Bibrompyrroldicarbonsäure zu Salpetersäure liess voraussetzen, dass auch der entsprechende Methyläther mit gleicher Leichtigkeit sich in Bibrommaleïnimid verwandeln lassen würde, wie dies beispielsweise bei dem Tribrom-α-carbopyrrolsäuremethyläther, von dem weiter unten die Rede sein wird, der Fall ist. Der Versuch indessen hat uns ein ganz unerwartetes Resultat gegeben, von dessen Weiterverfolgung jedoch wir zur Zeit wegen Mangel an Material absehen mussten.

Den Methyläther der Bibrompyrroldicarbonsäure, $C_4Br_2NH(COOCH_3)_2$, erhält man beim Behandeln der wässrigen Lösung des Pyrroldicarbonsäuremethyläthers[1]) mit Bromdämpfen. 3 g letzterer Verbindung wurden in der Wärme in ca. 1 L Wasser gelöst und unter beständigem Schütteln zu der lauwarmen Lösung Brom in Dampfform bis zur Sättigung einwirken gelassen. Man erhält eine weisse Fällung, die auf dem Filter gewaschen, einige Male aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. 3 g Pyrroldicarbonsäuremethyläther gaben 4.5 g reines Bromproduct.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_4Br_2(COOCH_3)_2NH$
Br	46.79	46.92 pCt.

Der Bibrompyrroldicarbonsäuremethyläther bildet aus heissem Alkohol krystallisirt lange weisse Nadeln, die bei 222° schmelzen; er ist leicht löslich in Aether, fast ganz unlöslich in Wasser.

2 g dieses Aethers, feingepulvert, wurden in 40 g rauchender Salpetersäure (d = 1.50), die bis auf —18° abgekühlt war, eingetragen. In Berührung mit der Salpetersäure nimmt das Pulver sogleich eine rothe Färbung an, die jedoch beim Lösen sogleich wieder verschwindet. Ist alles Pulver eingetragen, so giesst man die Lösung in ungefähr

---

[1]) Bei Darstellung des Aethers der Pyrroldicarbonsäure aus dem entsprechenden Silbersalz und Jodmethyl erhielten wir ausser der Dimethylverbindung auch die Aethersäure, $C_4H_2NH<^{COOH}_{COOCH_3}$. Dieselbe schmilzt bei 243° und lässt sich von der ersteren durch Behandlung des Rohproductes mit Sodalösung trennen.

400 ccm Eiswasser, giebt zu dieser wässrigen Lösung, um den Säureüberschuss zu entfernen, 30 g Kalihydrat und zieht schliesslich mit Aether aus. Der Aetherauszug wird anfangs sehr langsam auf dem Wasserbade eingeengt und die schliesslich bleibende Lösung, um eine theilweise Zersetzung zu vermeiden, an der Luft freiwillig verdunsten gelassen. Es bleiben kleine weisse Krystalle zurück, die auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und in heissem Benzol gelöst werden. Diese Lösung wird mit Petroleumäther gefällt. Nach zweimaligem Wiederholen dieser Operation erhält man eine weisse krystallinische, bei 168°—171° unter Zersetzung schmelzende Masse. Die Analyse führte zur Formel: »$C_4H_4BrNO_4$« als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung des in Rede stehenden Körpers.

	Gefunden[1] I.	II.	III.	Ber. für $C_4H_4BrNO_4$
C	23.06	22.94	22.91	22.86 pCt.
H	2.46	2.33	2.27	1.90 »
N	7.07	6.78	—	6.67 »
Br	—	37.69	37.63	38.09 »

Der neue Körper ist löslich in Aether, Alkohol und heissem Benzol, ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroleumäther. Seine Lösungen röthen blaues Lackmuspapier; er löst sich in den Hydraten der Alkalien, und in deren kohlensauren Verbindungen unter Entwickelung von Kohlensäure. Aus diesen Lösungen wird er auf Zusatz von Säuren unverändert wieder gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber eine fast weisse Fällung. — Mit Wasser oder in alkalischer Lösung gekocht findet sogleich eine Zersetzung statt; wir glauben, dass die auf diese Weise erhaltenen Producte uns später, sobald wir im Besitz von mehr Material sein werden, Aufklärung über die Constitution dieses merkwürdigen Körpers[2]) geben dürften.

Dieses verschiedene Verhalten der $\beta\beta$-Bibrom-$\alpha\alpha$-pyrroldicarbonsäure und des entsprechenden Methyläthers zu Salpetersäure hängt offenbar von dem grösseren Widerstand ab, den die beiden Carboxymethyle dem Einfluss der Säure, im Gegensatz zu den durch die Nitrogruppe leicht ersetzbaren Carboxylgruppen, entgegensetzen.

---

[1]) Die zu den Analysen I. II. III. verwendete Substanz rührt von 3 verschiedenen Darstellungen her.

[2]) Unter Annahme der einfachsten Formel, $C_4H_4BrNO_4$, und unter Berücksichtigung der Constitution der Pyrroldicarbonsäure, von der

IV. Einwirkung der Salpetersäure auf ββ-Bibrom-α-acetyl-α-carbopyrrolsäuremethyläther.

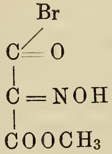
Den Bibromacetylcarbopyrrolsäuremethyläther, $C_4Br_2NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{COOCH_3}$, erhält man in analoger Weise wie die entsprechende Bromverbindung der Dicarbonsäure, indem man auf die warme wässrige Lösung des Aethers Brom in Dampfform einwirken lässt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7NO_3Br_2$
Br	49.03	49.23 pCt.

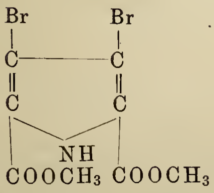
Auch diese Verbindung besitzt rauchender Salpetersäure gegenüber ein dem Bibrompyrroldicarbonsäureäther völlig gleiches Verhalten, indem sie weder Bibrommaleïnimid noch die den Bromverbindungen des Diacetylpyrrols und der Dicarbopyrrolsäure entsprechenden Nitroverbindungen giebt. Bei Behandlung derselben nämlich mit auf —18° abgekühlter Salpetersäure erhält man ein Gemenge zweier krystallinischen Körper, die sicher in Beziehung zu der aus dem Bibrompyrroldicarbonsäuremethyläther erhaltenen Verbindung stehen.

---

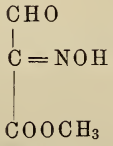
unser Körper sich ableitet, könnte man ihm etwa folgende Constitution geben:



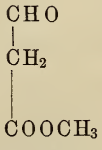
(neuer Körper).



α-Dicarbopyrrolsäuremethyläther,



Methyläther der Isonitrosoformylessigsäure,



Methyläther der Formylessigsäure,

er würde aufzufassen sein als: Methyläther der Bromisonitrosoformylessigsäure, und die Zersetzung des Bibrompyrroldicarbonsäuremethyläthers stände in einer gewissen Analogie zu der Synthese des asymmetrischen Dimethylpyrroldicarbonsäureäthylesters aus dem Nitroso-acetessigäther; siehe L. Knorr, diese Berichte XVII, 1635; XVIII, 1560 und Ann. Chem. Pharm. 236, 317.

V. Ueber die Constitution des bei 85—86° schmelzenden C-acetyl-C-methylpyrrols.

$$\left(C_4H_2NH<^{CH_3}_{COCH_3}\right).$$

Dieser Körper wurde von uns jüngst [1]) erhalten durch Behandlung des im Thieröle enthaltenen Gemisches von Homopyrrolen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron.

Ueber die Stellung der beiden Radicale mussten wir uns damals selbstverständlich jeder Hypothese enthalten; heute sind wir in der Lage, nachdem wir die entsprechende Bromverbindung mit rauchender Salpetersäure behandelt haben, den oben erwähnten Körper als α-Acetyl-α-methylpyrrol $[C_4\overset{\beta}{H_2}(CO\overset{\alpha}{C}H_3)(\overset{\alpha}{C}H_3)NH]$ ansprechen zu können.

Bibrom-α-acetyl-α-methylpyrrol giebt mit Salpetersäure keine wohlcharakterisirten Nitroverbindungen; es lässt sich jedoch leicht in Bibrommaleïnimid verwandeln.

Behufs Darstellung des Bibromacetylmethylpyrrols wurde eine Lösung von Acetylmethylpyrrol (2 g) in Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem Brom versetzt. Es setzt sich sofort die neue Verbindung an den Wänden des Gefässes in Form schmutzig rother Krusten ab. Um dieselbe rein zu erhalten, verdampft man zunächst den Schwefelkohlenstoff, wäscht zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure den ziegelrothen Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn dann mehrere Male unter Zugabe von Thierkohle aus verdünntem Alkohol um. Die langen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die bei 161—162° schmolzen, gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7Br_2NO$
Br	56.74	56.94 pCt.

Bibromacetylmethylpyrrol ist löslich in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, wenig löslich in siedendem Wasser, fast ganz unlöslich in kaltem. Es löst sich beim Erwärmen in Kalihydrat und fällt hieraus auf Zusatz einer Säure wieder unverändert heraus.

Wird Bibromacetylmethylpyrrol, fein gepulvert, in auf —18° abgekühlte rauchende Salpetersäure (d = 1.50) eingetragen, so hat unter augenblicklicher, jedoch beim Schütteln jedesmal wieder verschwindender Braunfärbung der Flüssigkeit eine ziemlich heftige Reaction statt. Giesst man die Lösung in Wasser und zieht mit Aether aus, so erhält man einen öligen, in Wasser löslichen Rück-

[1]) Diese Berichte XIX, 1408.

stand, der mit Alkalien versetzt sich stark gelb färbt. — Um Bibrommaleïnimid zu erhalten, ist es nöthig, die ursprüngliche Salpetersäurelösung einige Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen; giesst man dann dieselbe in Wasser und zieht die wässrige Lösung mit Aether aus, so erhält man, an Stelle des öligen Körpers, der sicher eine Nitroverbindung ist, bei 227° schmelzendes Bibrommaleïnimid.

VI. Ueber die Constitution des Pyrrylmethylketons und der Schwanert'schen Carbopyrrolsäure.

Um die Constitution dieser beiden Körper, die sich schon aus ihren Beziehungen zum Diacetylpyrrol und zur Acetylcarbopyrrolsäure ergiebt, nochmals zu bestätigen, haben wir das Tribom-C-acetylpyrrol[1]) und den Tribromcarbopyrrolsäuremethyläther[2]) mit Salpetersäure in Bibrommaleïnimid übergeführt.

Die Umwandlung erfolgt mit Leichtigkeit, wenn man die beiden Bromverbindungen in stark abgekühlte rauchende Salpetersäure einträgt und diese Lösung in Wasser giesst. Man erhält das Bibrommaleïnimid entweder direct durch Filtriren oder durch Ausziehen der wässrigen Lösung mit Aether.

VII. Ueber die Constitution des Nitropyrrylmethylketons vom Sdp. 197°.

Pyrrylmethylketon giebt bekanntlich beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure ein Gemenge von Nitroverbindungen[3]), unter denen sich ausser einem Dinitropyrrol und einem Dinitropyrrylmethylketon[4]) auch zwei isomere Mononitroacetylpyrrole befinden. Der bei 197° schmelzenden letzteren Verbindung wurde nun damals wegen ihrer nicht saueren Eigenschaften, und unter der Annahme, dass das sauere Verhalten der anderen Verbindung von der Nähe der Nitrogruppe (α-Stellung) zum Pyrrol-Stickstoff herrühre, von dem Einen von uns die Constitution $C_4H_2\overset{\beta}{N}O_2CO\overset{\alpha}{C}H_3NH$ zuerkannt. Um uns von der Richtigkeit dieser Annahme zu überzeugen, haben wir uns die Bibromverbindung des Nitropyrrylmethylketons vom Sdp. 197°, welches letztere man leicht in grösseren Mengen erhalten kann, dargestellt

---

1) Diese Berichte XVIII, 1765.

2) Diese Berichte XVII, 1153.

3) Diese Berichte XVIII, 1456.

4) Mit einer Salpetersäure geringerer Concentration (d = 1.50) bildet sich vorzugsweise Dinitropyrrylmethylketon, Sdp. 106—107° (wasserfrei Sdp. 114°), anstatt der Mononitroverbindung.

und dieselbe mit der aus dem Diacetylpyrrol erhaltenen, oben beschriebenen Bibromverbindung verglichen. Wir haben nun gefunden, dass die beiden Verbindungen nicht identisch sind.

Das eben erwähnte Bibromnitroacetylpyrrol besitzt, wie oben des längeren erörtert wurde, die Constitution »$C_4\overset{\beta\beta}{Br_2}\overset{\alpha}{N}O_2(\overset{\alpha}{C}OCH_3)NH$«, und da in dem Nitroacetylpyrrol vom Sdp. 197° die Acetylgruppe sich sicher in der α-Stellung befindet, so folgt nothwendiger Weise, dass der einzige Grund, weshalb die beiden Bibromnitroacetylpyrrole verschieden sind, in der relativen Stellung der Nitrogruppe, die in dem einen »α«, in dem anderen [1]) nothwendiger Weise »β« sein muss, gelegen ist. Dem β-Nitro-α-acetylpyrrol kommt daher eine von den beiden Formeln zu:

$$C_4H_2\overset{\beta}{N}O_2(\overset{\alpha}{C}OCH_3)NH \text{ oder } C_4H_2\overset{\beta'}{N}O_2(\overset{\alpha}{C}OCH_3)NH.$$

Das Bibrom-β-nitro-α-acetylpyrrol, $[C_4\overset{\alpha\beta}{Br_2}\overset{\beta}{N}O_2(\overset{\alpha}{C}OCH_3)NH]$, stellten wir dar durch Behandeln einer Lösung von β-Nitro-α-acetylpyrrol (17 g) in warmem Eisessig (150 ccm) mit der erforderlichen Menge Brom (35 g) und kurzes Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade. Die Lösung entfärbte sich sogleich unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Giesst man die Lösung in Wasser (ca. 1 L), so bildet sieh zuerst eine milchige Trübung, aus der sich nach einiger Zeit eine krystallinische Fällung abscheidet. Dieselbe wurde auf's Filter gebracht, mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Es wurden so breite, bei 175° schmelzende Nadeln (8 g) erhalten, die bei der Analyse ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4Br_2N_2O_3$
Br	51.22	51.28 pCt.
N	9.08	8.97 »

Bibrom-β-nitro-α-acetylpyrrol ist löslich in Aether, Essigäther, warmem Alkohol und Eisessig; es ist wenig löslich in warmem Wasser und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroleumäther.

Zum Schluss vereinigen wir in der folgenden Tabelle alle jene Pyrrolderivate — unter Weglassung der entsprechenden Halogenabkömmlinge, Aether u. s. w. — deren Constitution in Folge unserer Untersuchungen jetzt als bekannt angesehen werden darf.

---

[1]) Dass in dieser Verbindung das Brom nicht in die Acetylgruppe getreten sei, beweisen einige Thatsachen, auf die wir später noch zurückkommen werden.

Pyrrol	C_4	$H_{\beta'}$	H_β	$H_{\alpha'}$	H_α	NH	Siede- und Schmelzpunkt
Carbopyrrolsäure (Schwanert)	—	—	—	—	COOH	—	die freie Säure schmilzt bei 192°. der Methyläther schmilzt bei 73°.
Pyrrylglyoxylsäure	—	—	—	—	COCOOH	—	zersetzt sich bei 113—115°. der Methyläther schmilzt bei 70—72°.
Pyrrylmethylketon	—	—	—	—	$COCH_3$	—	schmilzt bei 90°; siedet bei 220°.
β-Carbopyrrolsäure [1]	—	COOH	—	—	—	—	die freie Säure schmilzt bei 166°. der Methyläther schmilzt bei 129°.
Dimethylpyrrol (Weidel und Ciamician) [2]	—	—	—	CH_3	CH_3	—	flüssig; siedet bei 165°.
Methylpyrrylmethylketon	—	—	—	CH_3	$COCH_3$	—	schmilzt bei 85—86°; siedet bei 240°.
Pyrrylendimethyldiketon	—	—	—	$COCH_3$	$COCH_3$	—	schmilzt bei 161—162°.
Pyrrylmethylketoncarbonsäure	—	—	—	$COCH_3$	COOH	—	schmilzt bei 186°.
Carbopyrrylglyoxylsäure	—	—	—	COCOOH	COOH	—	der Methyläther schmilzt bei 144—145°.
Pyrroldicarbonsäure	—	—	—	COOH	COOH	—	die freie Säure zersetzt sich über 260°. der Dimethyläther schmilzt bei 132°.
Bibromnitropyrrylmethylketon	—	Br	Br	NO_2	$COCH_3$	—	schmilzt bei 206°.
Bibromnitropyrrylmethylketon	—	Br NO_2	NO_2 Br	Br Br	$COCH_3$ $COCH_3$	—	schmilzt bei 175°.
Nitropyrrylmethylketon	—	H NO_2	NO_2 H	H H	$COCH_3$ $COCH_3$	—	schmilzt bei 197°.
Bibrombinitropyrrol	—	Br	Br	NO_2	NO_2	—	zersetzt sich um 169°.

[1]) Dennstedt und Zimmermann, diese Berichte XX, 855.

[2]) L. Knorr, diese Berichte XVIII, 1565.

Roma. Istituto chim. della Università, den 3. Juli 1887.

544. Gaetano Magnanini: Ueber die Verwandlung der Indole in Chinolinderivate.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf die Verwandtschaft, welche zwischen Pyrrol und Indol besteht, ist schon von verschiedener Seite hingewiesen worden [1]). Ich habe, wie im Nachstehenden gezeigt werden soll, auf Veranlassung des Hrn. Dr. G. Ciamician versucht, die Indole in Chinolinderivate mit Hülfe jener Reactionen zu verwandeln, die eine Ueberführung des Pyrrols in β-Chlorpyridin und β-Brompyridin gestatten. Der Pyrrolkern behält auch in den Indolen seine wichtigsten Eigenschaften bei, denn Methylketol und Skatol wirken bei Gegenwart von Natriumalkoholat sehr heftig auf Chloroform und Bromoform ein und verwandeln sich dabei in Verbindungen, die mit grösster Wahrscheinlichkeit als Chinolinderivate aufgefasst werden müssen, obwohl es mir vorläufig nicht gelungen ist, auf diese Weise bekannte Chinolinabkömmlinge zu erhalten. Wenn die Reaction beim Methylketol und Skatol auf gleiche Weise sich vollzieht, was bei so ähnlichen Verbindungen wohl anzunehmen ist, so nimmt das Kohlenstoffatom, welches die Verwandlung des Pyrrolkerns in den Pyridinkern vollführt, in den neu entstandenen Chinolinderivaten die »meta« (β) -Stellung ein.

Die Verwandlung der Indole in Chinolinabkömmlinge ist unlängst von E. Fischer und A. Steche [2]) [3]) in anderer Weise ausgeführt worden und scheint somit eine ziemlich häufig eintretende Reaction zu sein. Die umgekehrte Verwandlung ist von L. Hoffmann und W. Königs [4]) beobachtet worden, welche bemerkenswerthe Mengen

---

[1]) Siehe namentlich: E. Fischer, diese Berichte XIX, 2988 und G. Ciamician, ebendas. XIX, 3028.

[2]) Diese Berichte XX, 818.

[3]) Die vorliegende Abhandlung ist von Hrn. Magnanini schon im verflossenen Juni in den Schriften der königl. Akademie dei Lincei zu Rom veröffentlicht worden; seit jener Zeit haben E. Fischer und A. Steche die Ergebnisse ihrer weiteren Untersuchungen im XII. Hefte der Berichte dieses Jahres (pag. 2199) mitgetheilt. Aus denselben geht hervor, dass bei der Methylirung der Indole die Verwandlung derselben in Chinolinderivate in der Weise verläuft, dass der Eintritt des fünften Kohlenstoffatoms nicht in die »meta« sondern in die »orto« -Stellung zum Stickstoff erfolgt. Dieses sehr interessante Resultat zeigt, dass die Pyridinbildung aus dem Pyrrolkern nicht immer auf dieselbe Weise vor sich geht, und ist vielleicht so zu deuten, dass in diesen Fällen die Ortostellung des fünften Kohlenstoffatoms zum Stickstoff durch den Eintritt der zweiwerthigen Methylengruppe in den Pyrrolkern anstatt des dreiwerthigen Restes »CR'« und durch die secundäre Natur der entstehenden Chinolinbase bewirkt wird. Ciamician.

[4]) Diese Berichte XVI, 739.

von Indol beim Durchleiten von Tetrahydrochinolin durch glühende Röhren erhielten.

Einwirkung von Salzsäure auf Methylketol.

Methylketol wird von Salzsäure in der Kälte wenig angegriffen; beim Erhitzen auf höhere Temperatur erhält man ein Product, aus welchem eine basische Verbindung abgeschieden werden kann, welche die Zusammensetzung eines Methylchinolins besitzt.

Man erhitzt 4 g Methylketol mit 20—25 ccm concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 220—230° während 6—7 Stunden. Der Röhreninhalt wird hierauf mit Wasserdämpfen destillirt, um das unveränderte Methylketol zu vertreiben, wobei deutlicher Diphenylgeruch auftritt. Aus dem Rückstand erhält man durch Destillation mit Kali ein basisches Oel, welches, nach entsprechender Reinigung, mit dem vierfachen Gemisch Eisessig drei Tage lang am Rückflusskühler gekocht wird, um das darin enthaltene Anilin zu entfernen. Nach dem Abdestilliren der Essigsäure im luftverdünnten Raum wird der mit Schwefelsäure angesäuerte Rückstand durch Ausschütteln mit Aether vom gebildeten Acetanilid befreit und aus der schwefelsauren Lösung die Base mit Kali abgeschieden. Dieselbe besitzt deutlichen Chinolingeruch und siedet bei ungefähr 250°; sie giebt keine Nitrosoverbindung und bildet mit Platinchlorid und Goldchlorid zwei unlösliche Doppelverbindungen, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurden.

Aus der Analyse dieser Salze ergiebt sich für die freie Base die Formel eines Methylchinolins $C_{10}H_9N$.

	Gefunden			Ber. für $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4$
C	34.71	—	—	34.51 pCt.
H	3.26	—	—	2.88 »
Pt	27.95	28.05	27.96	27.96 »

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_9NHCl)AuCl_3$
C	24.86	24.88 pCt.
H	2.55	2.08 »
Au	40.66	40.68 »

Verhalten des Methylketols gegen Chloroform und Bromoform bei Gegenwart von Natriumalkoholat.

Chlorchinaldin.

Die bei der Darstellung dieser Base verwendeten Substanzmengen entsprachen der Gleichung:

$$C_9H_9N + CHCl_3 + 2NaOH = C_{10}H_8ClN + 2NaCl + 2H_2O.$$

Es kamen jedes Mal 15 g Methylketol zur Anwendung, welche in eine kalte Lösung der entsprechenden Menge Natrium in 165—175 ccm

absolutem Alkohol eingetragen und nach und nach am Rückflusskühler mittelst eines Tropftrichters mit Chloroform versetzt wurden. Die Reaction ist sehr heftig, und ausser der Chinolinbase und dem sich abscheidenden Chlornatrium bildet sich ein rothgefärbtes harzartiges Condensationsproduct. Die Umsetzung wird durch viertelstündiges Kochen auf dem Wasserbade beendigt und nach dem Abdestilliren des Alkohols der harzige Rückstand wiederholt mit siedendem, angesäuertem Wasser ausgezogen. Die so erhaltene Lösung lässt sich durch Ausschütteln mit Aether vom unveränderten Methylketol befreien und giebt beim Versetzen mit Kali und nochmaligem Ausschütteln mit Aether die neue Base an diesen ab. Der Aetherrückstand wird mit Wasserdämpfen destillirt, wobei das Chlorchinaldin als rosenfarbige, im Kühlerrohr erstarrende Krystallmasse übergeht. Dieselbe wird durch Ueberführung in das schwerlösliche Pikrat und schliesslich durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt und stellt so lange, dünne, weisse Nadeln dar, die bei 71—72° schmelzen.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_{10}H_8ClN$.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8NCl$
C	67.26	67.60 pCt.
H	4.54	4.51 »
Cl	19.94	20.00 »

Das so erhaltene Chlorchinaldin ist eine schwache, deutlich chinolinartig riechende Base, die in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich ist; sie löst sich in concentrirten Mineralsäuren, und die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid eine in orange-gelben Nädelchen krystallisirende Doppelverbindung. Das Pikrat, welches beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung in Form von gelben Nadeln herausfällt, ist in kaltem und auch in siedendem Alkohol wenig löslich und schmilzt unter Zersetzung bei ungefähr 223°.

Bromchinaldin.

Das Bromoform reagirt auf das Methylketol wie das Chloroform, und auch die Darstellung und Reinigung des dabei entstehenden Bromchinaldins erfolgt in der schon beschriebenen Weise. Ich kann weiter noch hinzufügen, dass auch bei Anwendung des Skatols an Stelle des Methylketols die Methode zur Gewinnung der entstehenden Chinolinderivate immer dieselbe bleibt. Die Reinigung wird am besten in allen Fällen mit Hülfe der schwer löslichen Pikrate erzielt.

Die Eigenschaften des Bromchinaldins unterscheiden sich sehr wenig von jenen der entsprechenden Chlorverbindung; es besitzt ungefähr dieselben Löslichkeitsverhältnisse und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, fadenförmigen Nadeln, die bei 78° schmelzen. Die Analyse gab mit der Formel: $C_{10}H_8BrN$ übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8BrN$
C	54.31	54.05 pCt.
H	3.95	3.60 »
Br	36.30	36.04 »

Das Pikrat, aus der alkoholischen Lösung des Bromchinaldins als gelber Niederschlag erhalten und mit kaltem Alkohol gut ausgewaschen, schmilzt bei 224—225^0 zu einer schwarzen Flüssigkeit.

Beim langen Stehen der kalt gesättigten, alkoholischen Lösung der Base über Schwefelsäure scheiden sich grosse, gut ausgebildete Krystalle ab, die von Hrn. Dr. L. Bucca krystallographisch untersucht wurden. Er hatte die Güte, mir die von ihm dabei erhaltenen Resultate mitzutheilen.

»Nadelförmige Krystalle, die fast immer ausschliesslich aus den Flächen des Prisma (110) und der Basis bestehen, letztere ist in der Regel eine Spaltungsfläche.

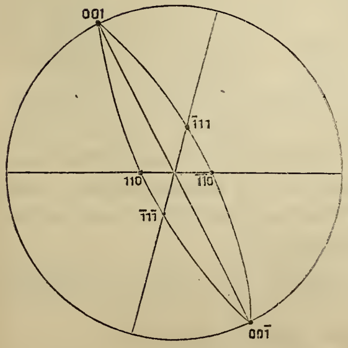
Krystallsystem: Monoklin.

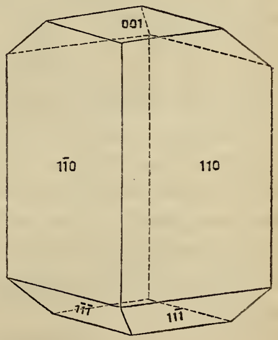
Constanten:

$$a : b : c = 0.90992 : 1 : 0.62391.$$
$$\beta = 64^0\ 31'\ 33''.$$

Beobachtete Formen: (110), (001), $\bar{1}$11).

Winkel	Gemessen	Berechnet
001 : 110	70^0 35'	70^0 34' 11"
110 : 1$\bar{1}$0	78^0 46'	78^0 41' 2"
001 : $\bar{1}$10	50^0 1'	49^0 56' 57"
$\bar{1}$11 : $\bar{1}$10	59^0 24'	59^0 28' 51"





Die Krystalle sind vollkommen spaltbar nach der Basis, farblos mit zweiaxiger Doppelbrechung; die spitze Bisectrix fällt fast senkrecht auf die Ebene der Basis, die Ebene der optischen Axen ist normal zur Symmetrieebene gelegen.«

Zum Unterschiede vom Chlorchinaldin, das sich schwer in die chlorfreie Base verwandeln lässt, tauscht das Bromchinaldin ziemlich leicht sein Bromatom gegen Wasserstoff aus, wenn man es 5—6 Stunden lang mit der 7—8 fachen Menge Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor auf 180° in geschlossenen Röhren erhitzt. Ich habe auf diese Weise eine bromfreie Base von starkem Chinaldingeruch erhalten, deren Pikrat bei 191° schmolz; die daraus bereitete Jodmethylverbindung zeigte den Schmelzpunkt 195° und gab beim Erwärmen mit concentrirtem Kali auf 100° eine karminrothe, in Alkohol lösliche Färbung, wie solche nach Doebner und Miller[1]) bei dem Chinaldinjodmethyl beobachtet wird. Ich zweifle daher nicht, dass die von mir erhaltene Base wirklich Chinaldin sei, obwohl ich, aus Mangel an Substanz, diese Vermuthung nicht durch die Analyse habe bekräftigen können.

Verhalten des Skatols gegen Chloroform und Bromoform bei Gegenwart von Natriumalkoholat.

Chlorlepidin.

Das Chloroform und das Bromoform verwandeln das Skatol in zwei neue, halogenirte Basen, welche mit den eben beschriebenen isomer und von ihnen wenig unterschieden sind. Das Chlorlepidin krystallisirt aus verdünntem Weingeist in feinen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 54—55° schmelzen, und giebt ein sehr wenig lösliches, gelbes Pikrat, das sich bei 208—208.5° verflüssigt. Es löst sich leicht in Salzsäure und giebt mit Goldchlorid eine in der Kälte sehr wenig lösliche Doppelverbindung, welche, aus heisser Salzsäure umkrystallisirt, bei 163.5—164.5° schmilzt. Dieses Chlorlepidin ist isomer mit dem von Knorr[2]) aus dem Acetessigester erhaltenen, das bei 59° schmilzt und von meiner Verbindung durchaus verschieden ist. Ich habe das Chlorlepidin von Knorr dargestellt und habe mich durch den sorgfältigen Vergleich der Derivate der beiden Basen von ihrer Verschiedenheit überzeugt; namentlich ist hervorzuheben, dass das Pikrat meiner Base um ungefähr 74° höher schmilzt, als die Pikrinsäureverbindung des Knorr'schen Chlorlepidins.

Die von mir dargestellte Base gab bei der Analyse folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8ClN$
Cl	19.67	20.00 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2469.

[2]) Synthetische Versuche mit dem Acetessigester. Ann. Chem. Pharm. 236, 97.

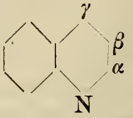
Bromlepidin

erhält man in bekannter Weise aus Skatol und Bromoform. Die Ausbeute beträgt 10 pCt. vom angewandten Skatol. Seine Eigenschaften entsprechen jenen der anderen eben beschriebenen Basen, es hat einen rein chinolinartigen Geruch und schmilzt bei 58.5—59.5°. Es löst sich in den Mineralsäuren und giebt ein bei 214—215° unter Zersetzung schmelzendes Pikrat.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

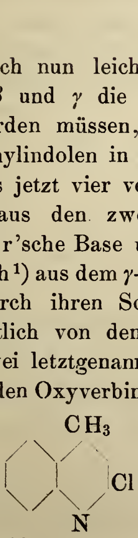
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8BrN$
C	54.30	54.05 pCt.
H	3.95	3.60 »
Br	36.03	36.04 »

Aus dem eben Mitgetheilten geht hervor, dass sowohl das α-Methylindol (Methylketol) als das β-Methylindol (Skatol) sich durch Einwirkung des Chloroforms und des Bromoforms in halogenirte Basen verwandeln, die zu zwei und zwei unter einander isomer sind und als Chinolinderivate betrachtet werden müssen. Es bleibt nun zu ermitteln übrig, welche Stellung zum Stickstoff das fünfte in den Indolring eintretende Kohlenstoffatom in den neugebildeten Chinolinbasen einnimmt.

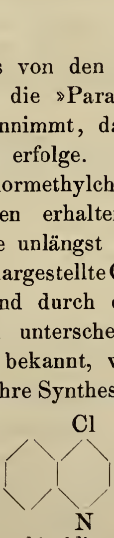


Es lässt sich nun leicht zeigen, dass von den drei möglichen Stellungen α, β und γ die »Ortho«- und die »Para«-Stellung ausgeschlossen werden müssen, wenn man annimmt, dass die Reaction bei beiden Methylindolen in gleicher Weise erfolge.

Es sind bis jetzt vier verschiedene Chlormethylchinoline bekannt: die von mir aus den zwei Methylindolen erhaltenen, die schon erwähnte Knorr'sche Base und endlich die unlängst von M. Conrad und L. Limpach[1]) aus dem γ-Oxychinaldin dargestellte Chlorverbindung, welche sich durch ihren Schmelzpunkt und durch denjenigen ihres Pikrates wesentlich von den drei anderen unterscheidet. Die Constitution der zwei letztgenannten Basen ist bekannt, weil die Structur der entsprechenden Oxyverbindungen durch ihre Synthese bestimmt wird.



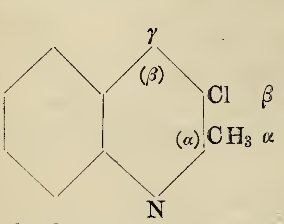
Chlorlepidin von Knorr.



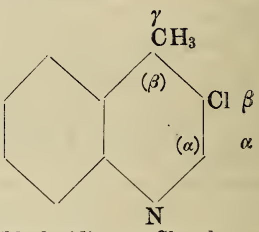
Chlorchinaldin von Conrad und Limpach.

[1]) Diese Berichte XX, 944.

Wenn man nun annimmt, dass bei der Verwandlung des Methylketols und des Skatols in Chinolinverbindungen der aus dem Chloroform stammende Rest ⋮C . Cl immer in die gleiche Stellung in die betreffenden Pyrrolkerne eintritt, was sehr wahrscheinlich ist, so ist es klar, dass derselbe nicht die Orthostellung einnehmen kann, da sonst drei verschiedene α-Chlormethylchinoline bestehen würden, die zwei von mir erhaltenen und die Knorr'sche Verbindung, was unmöglich ist; ebenso wenig kann aber der C . Cl - Rest in die Parastellung eintreten, weil in diesem Falle eines der von mir beschriebenen Chlormethylchinoline mit jenem von Conrad und Limpach identisch sein müsste. Das fünfte Kohlenstoffatom muss daher, genau wie bei der Verwandlung von Pyrrol in Chlorpyridin, in die Metastellung eintreten, und die von mir entdeckten Basen müssen daher durch die folgenden Formeln dargestellt werden:



Chlorchinaldin aus Methylketol.



Chlorlepidin aus Skatol.

Ich hoffe, demnächst durch die Darstellung grösserer Mengen von Chinaldin aus dem oben beschriebenen Bromchinaldin jeden Zweifel über die Richtigkeit der hier entwickelten Betrachtungen beseitigen zu können.

Roma. Istituto Chimico, den 12. Juni 1887.

---

545. C. Wehmer: Zur Kohlenhydrat-Natur der Formose.

(Eingegangen am 27. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. O. Löw bespricht in einer früheren Nummer dieser Berichte[1]) den Charakter der von ihm dargestellten Formose[2]) und wendet sich gegen die von Tollens und mir[3]) ausgesprochene Ansicht, dass diese Verbindung einstweilen den Kohlenhydraten nicht zugezählt werden könne. Weitere Stützen für die von ihm gezogenen Folgerungen sind

---

[1]) Diese Berichte XX, 141.

[2]) Habilitationsschrift, München 1886.

[3]) Botanische Zeitung 1883, No. 3, pag. 417. — 1886, pag. 81 und 151.

nun inzwischen nicht erbracht resp. veröffentlicht worden[1]), und so darf ich wohl annehmen — da Hr. Löw sich auch nicht im entgegengesetzten Sinne ausgesprochen — dass derselbe noch den gleichen Standpunkt vertritt. Ich werde mir daher gestatten, einige weitere Thatsachen zur Charakterisirung der Formose hier in Kürze mitzutheilen, ohne auf eine Kritik der Bemerkungen Löw's einzugehen.

Durch die Versuche von Böhm, A. Meyer und Laurent wissen wir, dass entstärkte Pflanzenblätter oder etiolirte Sprosse unter Ausschluss des Lichtes die Fähigkeit besitzen, Dextrose, Lävulose, Galaktose, Maltose, Rohrzucker, Mannit, Dulcit und selbst Glycerin — welche ihnen als 10procentige Nährlösungen dargeboten werden — in Stärke überzuführen. Aus der Reihe der Glykosen mit 6 Kohlenstoffatomen sind demnach die bisher geprüften Vertreter (Dextrose, Lävulose, Galaktose) sämmtlich mit positivem Erfolge untersucht. Da Löw auch dahin die Formose stellt und ihr mit Bestimmtheit Kohlenhydratcharakter zuschreibt, so schien es von Interesse, auch ihr Verhalten nach dieser Richtung zu studiren. Die in Gemeinschaft mit Hrn. Professor Berthold im Laufe dieses Sommers von mir angestellten Versuche ergaben nun, dass Pflanzen, welche aus Dextrose, Rohrzucker, Mannit und Glycerin mit Leichtigkeit Stärke bilden, aus Formose unter denselben Bedingungen keine nachweisbare Spur derselben erzeugt haben; dass diese sich demnach in ihrem Verhalten dem Inosit, Erythrit, Trioxymethylen etc. anschliefst.[2])

Ohne der bisher noch beschränkten Zahl von Versuchen eine allzu grosse Bedeutung beilegen zu wollen, will ich doch bemerken, dass diese Thatsache schwerlich für einen Zuckercharakter der Verbindung zu deuten ist.

Des Weiteren möchte ich noch hinzufügen, dass ich auch das Verhalten der Formose gegen sehr verdünnte Säuren geprüft habe. Löw sagt darüber[3]), indem er die Anwendung einer concentrirteren Säure — obschon diese überall bei den Kohlenhydraten vermehrte Lävulinsäureabspaltung bewirkt — als nicht maassgebend hinstellt, dass Lävulinsäurebildung aus der Formose »nur bei Anwendung sehr verdünnter Salzsäure zu erwarten sein dürfte (1—2 pCt.)«.

28 g Formosesyrup wurden mit 100 g Wasser und 5 g Salzsäure (spec. Gew. = 1.2 also ca. 40 pCt. Chlorwasserstoff enthaltend) 11 Stunden im Kolben mit aufgesetztem Rohr gekocht. Es trat bald Bräunung ein und nach ca. 2 Stunden Ausscheidung von flockigen, dunklen Humin-

---

[1]) An kritischen Beurtheilungen im entgegengesetzten Sinne fehlt es jedoch keineswegs, so vom Recensenten der »Naturw. Rundschau« 1886.

[2]) Ausführliche Beschreibung der Versuche ist an anderen Orten nachzusehen.

[3]) Diese Berichte XX, 142.

massen. Ihr Gewicht betrug getrocknet 3.5 g. Das Filtrat, welches starke Jodoformreaction und Reduction von Fehling'scher Lösung zeigte, wurde 5 mal mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren desselben blieben 2—3 ccm einer sauer reagirenden, gelb-braunen Flüssigkeit, welche die gleichen Reactionen wie die Kochflüssigkeit gab, und die mit Zinkoxyd digerirt, filtrirt und eingedampft einen dunkelbraunen, lackartigen Rückstand hinterliess.

Ein Silbersalz der etwa vorhandenen Lävulinsäure war nicht zu erhalten, selbst nach mehrfachem Reinigen trat sofortige Zersetzung und Ausscheidung von metallischem Silber in schwarzen Massen und Spiegelform ein. Nach wiederholtem Abfiltriren derselben erneuerte sich beim geringsten Erwärmen derselbe Vorgang, und selbst das anfangs farblose Filtrat zeigte nach kurzem Stehen dieselbe Erscheinung.

In gleicher Weise habe ich das Verhalten gegen Phosphorsäure geprüft, welche nach voraufgegangenen Versuchen mit Dextrose und Stärke nur mit letzterer Spuren von lävulinsaurem Silber giebt.

Es wurden 15 g Formose mit 75 g einer 13 procentigen Säure 20 Stunden gekocht, wobei nach 3 Stunden die Zersetzung begann und 2.3 g brauner Huminsubstanz erhalten wurde. Der weitere Vorgang verlief ganz wie vorher, auch hier war lävulinsaures Silber nicht nachzuweisen. Die Kochflüssigkeit lieferte nach dem Ausfällen der Phosphorsäure als Kalksalz, Digeriren mit Thierkohle etc. 8 g gebräunter Formose — es war demnach auch hier der Eingriff der Säure nur ein sehr mässiger gewesen.

Das Verhalten der Formose gegen sehr gelinde einwirkende Säuren schliesst sich also dem gegen concentrirtere an: Lävulinsäure ist in keinem Falle nachzuweisen.

Hr. Löw hält diese Thatsache allerdings für wenig beweisend, da er sagt, dass in dieser Hinsicht erst wenige Zuckerarten geprüft sind. Das dürfte doch nicht ganz zutreffen. Es sind bisher auf Lävulinsäurebildung geprüft: Dextrose, Lävulose, Galaktose, Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Raffinose, des weiteren Cellulose, Stärke, Lävulin, Inulin, Gummi, Caraghenmoos — sämmtlich mit positivem Erfolge [1]). Da sich überdies sämmtliche Kohlenhydrate mit wenigen Ausnahmen in Dextrose, Lävulose und Galaktose überführen lassen, so gilt für sie alle dasselbe. Es bleiben dann nur noch wenige schlechter bekannte übrig. Zweifelhaft ist Sorbin — bei dem hohen Preise schwer in genügender Menge zu erhalten. Inosit und Arabinose scheiden als Kohlenhydrate ganz aus, — sie sind es auch, von denen bisher mit

[1]) Diese Berichte X, 1444; VI, 309; VII, 1375; XVIII, 2095; XVI, 379. Ann. Chem. Pharm. 227, 228; 206, 131.

Sicherheit constatirt ist, dass sie keine Lävulinsäure liefern [1]). Gerade dies Kriterium scheint damit zu einem vorzüglichen Mittel geeignet, die Kohlenhydratnatur einer Verbindung bez. ihre Verwandtschaft zu den Kohlenhydraten im engeren Sinne festzustellen. Die Formose verhält sich hier aber negativ, also haben wir vor der Hand, ehe über ihre Constitution etwas bekannt ist, sie von der Verwandtschaft der Glykosen, in die Hr. Löw sie stellt, auszuschliessen. Dieser Schluss scheint nur logisch, ohne dass man damit eine ungerechtfertigte Aufstellung macht.

Was wissen wir denn von ihr? Kaum dürfen wir mit Sicherheit aussprechen, dass ihr Molekül 6 Kohlenstoffatome enthält, denn durch Oxydation ist noch keine Säure mit 6 Kohlenstoffatomen erhalten worden; die Analyse liefert nur Verhältnisszahlen, und für die Phenylhydrazinverbindung [2]), welche in dem bedeutsamen Umstande von den gleichen Verbindungen der Glykosen abweicht, dass sie 1 Atom Sauerstoff weniger enthält, sind auch andere Annahmen möglich. Nehmen wir aber trotzdem 6 Kohlenstoffatome an, so sind wir über die Vertheilung der andern Gruppen noch im Ungewissen und dürfen auf Aldehyd- resp. Ketongruppen wohl kaum mit Sicherheit schliessen, da mit Natriumamalgam kein dem Dulcit oder Mannit entsprechender Körper und desgl. kein Additionsproduct mit Blausäure erhalten ist. Eine den Carbonsäuren der Dextrose etc. analoge Verbindung fehlt gleichfalls, ebenso gut charakterisirte Substitutionsderivate, welche einen Schluss auf die Zahl der Hydroxylgruppen zulassen.

Der süsse Geschmack, Reduction von Fehling'scher Lösung, die amorphen Verbindungen mit Baryt und Blei, von denen die Analysenzahlen der letzteren auch nach Löw nur auf die Mischung zweier Salze »deuten« [3]), können doch kaum für die Zuckernatur entscheidend sein, selbst wenn die verlangte Zahl der Kohlenstoffatome, die leichte Zersetzbarkeit mit Säuren oder Alkalien hinzukommt. Aus dem Condensationsproduct des Acetaldehyds, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin, und welches gleichfalls einen braunen Syrup darstellt, habe ich mit Salzsäure gleichfalls dicke schwarze Huminmassen abgeschieden — wie denn überall die Analogie noch weiter geht. Die Reaction von Molisch darf doch wohl noch kaum angeführt werden — wir wissen doch, dass sie weit davon entfernt ist, nur für Zuckerarten zu gelten.

---

[1]) Inaugural-Dissertation 1886. Arabinose nach neuesten Untersuchungen im hiesigen Agricultur-Chem.-Laboratorium.

[2]) Löw giebt den Schmelzpunkt 122—123° an. Nahezu übereinstimmend fand ich 124°.

[3]) Habilitationsschrift pag. 20.

Nach alle dem, was wir bisher über die Formose wissen, kann es wohl kaum zweifelhaft sein, dass dieser Körper eine nähere Verwandtschaft mit den Zuckerarten nicht besitzt. Ist nicht schon die Nichtaufnahme von Seiten der lebenden Pflanze ein Misstrauensvotum gegen seine Natur als Kohlenhydrat?

Göttingen, Pflanzenphysiolog. Institut.

546. Chr. Ris: Ueber Derivate des β-Dinaphtylamins.

(Eingegangen am 1. October.)

Das β-Dinaphtylamin erinnert im Reactionsvermögen vielfach an das Diphenylamin, ist aber bis jetzt verhältnissmässig wenig untersucht worden.

Benz[1]) hat die Acetyl- und Pikrinsäureverbindung des β-Dinaphtylamins dargestellt; einerseits Claus und Richter[2]), andererseits ich[3]) berichteten über das Benzoyldi-β-naphtylamin, sowie über das daraus erhaltene Phenyl-β-naphtylacridin; ich habe später das Thio-β-dinaphtylamin, sowie Derivate[4]) desselben beschrieben und auch etliche Spaltungsverhältnisse des β-Dinaphtylamins[5]) mitgetheilt.

Durch veränderte Lebenslage gehindert, die Untersuchung des β-Dinaphtylamins fortzusetzen, erlaube ich mir, noch einiger Versuchsergebnisse mit diesem Körper zu gedenken. Zuvor jedoch ein paar Worte über zweckmässige Verarbeitung des in der Industrie als Nebenproduct erhaltenen, noch rohen β-Dinaphtylamins.

Das mir zur Verfügung gestellte Präparat, welches das Universitätslaboratorium der Liberalität der HHrn. Durand und Huguenin in Basel verdankt — ein voluminöses, krystallinisches, graues Pulver — löste sich in kochendem Benzol zwar vollständig auf, aber das erforderliche, mehrfache Umkrystallisiren des Körpers macht sich, wegen dessen spärlicher Löslichkeit, ungemein lästig.

Ich habe daher das Rohproduct aus einer Retorte destillirt, unter separater Auffangung der allerersten, von Naphtalin nicht freien Theile. In der Retorte hinterblieb eine nicht unerhebliche Menge

---

1) Diese Berichte XVI, 9.
2) Diese Berichte XVII, 1595.
3) Diese Berichte XVII, 2029.
4) Diese Berichte XIX, 2240.
5) Diese Berichte XIX, 2017.

Kohle. Das hellgelbe, zunächst ölige, aber rasch erstarrte Destillat krystallisirte, aus kochendem Benzol direct rein in glänzenden, weissen Blättchen vom normalen Schmelzpunkt 171°.

Der Siedepunkt des β-Dinaphtylamins scheint noch nicht bekannt zu sein. Ich habe ihn unter Umständen, wo Schwefel bei 432° kochte, zu constant 455° befunden. Die Correctur, gleich derjenigen für den Kochpunkt des Schwefels (+ 16°), ergiebt 471°.

Jodalkyle wirken auf das β-Dinaphtylamin in erwarteter Weise ein.

Methyl-β-dinaphtylamin, $(C_{10}H_7)_2NCH_3$.

Gleiche Moleküle Dinaphtylamin und Jodmethyl wurden 5 Stunden auf 150° erhitzt.

Der krystallinische, gelblich gefärbte Rohrinhalt, in der Hauptsache jodwasserstoffsaures Salz, löste sich in kochendem Weingeist ziemlich langsam doch schliesslich vollständig, übrigens nicht ohne Zersetzung. Beim Erkalten der Lösung krystallisirten schon nahezu farblose Nadeln eines jodfreien Körpers vom Schmelzpunkt 139—140°, welcher sich bei erneuter Krystallisation nicht änderte.

Nach Analysenergebniss hatte ich das erwartete Methyldinaphtylamin in Händen.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N$	Gefunden
Kohlenstoff	89.04	88.97 pCt.
Wasserstoff	6.01	5.90 »

Das Methyldinaphtylamin löst sich in kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether spärlich bis mässig, in den warmen Flüssigkeiten ziemlich leicht auf, aber so gut wie gar nicht in Petroläther. Besonders die alkoholische Lösung fluorescirt stark blauviolett.

Durch verdünnte Mineralsäuren wird das Methylnaphtylamin nicht aufgenommen, aber in benzolischer Lösung bindet es trockenen Chlorwasserstoff und scheidet sich in feinen, glänzenden Krystallwarzen ab. Wasser zersetzt das Salz rasch. — Des Schmelzpunktes der methylirten Base ist früher gedacht worden; sie destillirt unzersetzt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Methyldinaphtylamin mit gelber Farbe; zugefügte Spuren eines Nitrits oder Nitrats verursachen intensive Braunfärbung.

Aethyl-β-dinaphtylamin, $(C_{10}H_7)_2NC_2H_5$.

Darstellungsverfahren genau analog demjenigen für die Methylverbindung.

Der krystallinische gelbrothe Rohrinhalt schoss aus warmem Alkohol in gelb gefärbten, dann bei erneuter Krystallisation in so gut wie farblosen Nadeln an.

Elementaranalyse.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N$	Gefunden
Kohlenstoff	88.89	88.74 pCt.
Wasserstoff	6.40	6.64 »

Die äthylirte Base schmilzt bei 231°. Ihre Löslichkeitsverhältnisse gleichen sehr denjenigen des Methyldinaphtylamins. Sie wird von verdünnten Säuren gleichfalls nicht aufgenommen, aber aus ihrer Lösung in Benzol durch Chlorwasserstoff als weisses Krystallpulver gefällt. Das salzsaure Salz zersetzt sich leicht schon an feuchter Luft.

Methylester der β-Dinaphtylcarbaminsäure, $(C_{10}H_7)_2NCO.OCH_3$.

Während Chlorameisensäureester auf das Diphenylamin langsam schon in der Kälte und rasch bei Wasserbadtemperatur einwirkt, war nach vierstündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile β-Dinaphtylamins und des Methylesters der Chlorameisensäure auf 120—130° noch keine Reaction eingetreten, bezw. kein Chlorwasserstoff entstanden.

Die Temperatur muss auf 150—160° erhöht werden. Nach $2^1/_2$ stündiger Operationsdauer und dem vollständigen Erkalten öffnete sich das Versuchsrohr unter stromweisem Austritt von Chlorwasserstoff und die bis dahin syrupöse Reactionsmasse erstarrte krystallinisch. Nochmaliges Erhitzen wieder auf 150—160° brachte keine neue Reaction.

Die in warmem Benzol aufgenommene Masse schied sich aus der stark concentrirten Lösung in schneeweissen krystallinischen Warzen ab, welche direct rein waren.

Analysenergebniss:

	Ber. für $C_{22}H_{17}NO_2$	Gefunden
Kohlenstoff	80.73	81.05 pCt.
Wasserstoff	5.20	5.31 »

Der Methylester der β-Dinaphtylcarbaminsäure ist in Alkohol, Aether und Benzol schon in der Kälte leicht und in der Wärme sehr leicht löslich. Man erhält ihn aus den beiden ersten Flüssigkeiten, obschon nicht gerade leicht, in feinen Nadeln, dagegen aus Benzol in blumenkohlartigen Krystallwarzen mit $^1/_2$ Molekül Krystallbenzol. Das Benzol entweicht gegen 94°, wobei die Substanz sintert, dann wieder erstarrt, um bei 113—114° vollständig zu schmelzen. Bei hoher Temperatur destillirt das Urethan nahezu unzersetzt.

Krystallbenzolbestimmung.

	Ber. für $2C_{22}H_{17}NO_2 + C_6H_6$	Gefunden
Benzol	10.66	11.11 pCt.

Ueber die

Bromderivate des β-Dinaphtylamins

scheint noch keine Angabe vorzuliegen.

Versuche mit weniger als der vierfach molecularen Brommenge lieferten ein offenbares Gemenge verschiedener Körper, deren ausreichende Trennung grofse Schwierigkeit machen dürfte. Dagegen erhält man mit mehr Brom die nahezu theoretische Ausbeute an

Tetrabrom-β-Dinaphtylamin, $C_{20}H_{11}Br_4N$.

Das secundäre β-Naphtylamin wurde in Eisessig und bei guter Kühlung per Molekül mit 4 Molekülen Brom vermischt; alsbald entwich reichlich Bromwasserstoff und es schied sich eine pulverige, schwach bräunlich gefärbte Substanz aus. Ich habe die Reaction durch gelindes Erwärmen vollständig gemacht, hierauf die ganze Mischung in viel Wasser gegossen und den hierbei niedergeschlagenen Körper, nun von grünlicher Farbe, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol analysenrein erhalten.

Brombestimmung.

	Ber. für $C_{20}H_{11}Br_4N$	Gefunden
Brom	54.70	54.60 pCt.

Das tetrabromirte β-Dinaphtylamin bildet lange, weisse, verfilzte Nadeln, welche bei 245—246° schmelzen und sich beim stärkeren Erhitzen zersetzen. In Aether und Petroläther löst es sich fast garnicht, nur wenig in Alkohol und Eisessig, ebenso in kaltem Benzol und Cumol, dagegen ziemlich leicht beim Erwärmen.

Kalte concentrirte Schwefelsäure wirkt auf den Bromkörper nicht ein, warme löst ihn unter grüner Farbe, welche mit etwas Salpetersäure ins Braunrothe umschlägt. Concentrirte kochende Kalilauge verändert das tetrabromirte Dinaphtylamin nicht.

Versuche zur Darstellung noch höher gebromter Derivate des β-Dinaphtylamins zeigten, dass das Brom für sich allein auf die Tetrabromverbindung nicht weiter einwirkt, wohl aber in Gegenwart von Bromaluminium.

Doch hat die Bereitung von 5-, 6- und 7fach bromirtem β-Dinaphtylamin nicht gelingen wollen, denn immer blieb ein Theil des Tetrabromkörpers unverändert und es entstand andererseits

Octobrom-β-Dinaphtylamin, $C_{20}H_7Br_8N$.

Behufs geeigneter Bereitung dieses Körpers wird staubfeines β-Dinaphtylamin in überschüssiges (mehr als die achtmal moleculare Menge) und bromaluminiumhaltiges Brom nach und nach eingetragen. Bromwasserstoff entweicht bald in Strömen; eine irgendwie erhebliche Temperaturerhöhung findet nicht statt. Die teigig gewordene Masse wird nach einigem Stehen mit Wasser zerrührt, wobei sich eine pulve-

rige, gelbe Ausscheidung bildet, welche man von anhängendem Brom mit Lauge, von Aluminium durch Auskochen mit Salzsäure befreit und schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Cumol farblos erhält.

Brombestimmung.

	Ber. für $C_{20}H_7Br_8N$	Gefunden	
Brom	71.03	71.10	70.96 pCt.

Das Octobrom-β-Dinaphtylamin bildet feine, weisse Nädelchen; es schmilzt erst oberhalb 300° und verkohlt bei noch stärkerem Erhitzen. In Aether und Petroläther löst es sich so gut wie nicht, in Alkohol, Benzol und Eisessig auch beim Erhitzen nur wenig, aber ziemlich leicht in kochendem Cumol und leicht in kochendem Nitrobenzol.

Concentrirte Schwefelsäure reagirt mit dem Octobromkörper erst bei anhebendem Kochen unter langsamer Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff.

Die Ausbeute an rohem Octobromproduct ist eine nahezu theoretische.

20 g β-Dinaphtylamin lieferten z. B. 32.5 g dieser Verbindung, der Theorie nach sind 33 g möglich.

Noch höher als octobromirte und zwar gut charakterisirte Abkömmlinge des β-Dinaphtylamins waren nicht zu erhalten.

Brom und Bromaluminium wirken auf die Octobromverbindung auch bei 100—105° nicht ein. Nach 4stündigem Erhitzen fand sich im Versuchsrohr noch kein Druck und die Verarbeitung des Rohrinhaltes ergab einen Körper mit allen Eigenschaften der ursprünglichen Bromverbindung, welcher auch ihren Bromgehalt besass (siehe oben Brombefund sub II.).

Als Octobrom-β-dinaphtylamin und aluminiumhaltiges Brom anhaltend auf 160° erhitzt worden waren, entwich beim Oeffnen des Rohres massenhaft Bromwasserstoff. Das dunkle amorphe Reactionsproduct löste sich in kochendem Nitrobenzol vollständig auf, überschüssiger Petroläther fällte stark gefärbte Flocken, die aber nicht zu krystallisiren waren und deren Reinigung nicht gelang.

Nitroso-β-dinaphtylamin, $(C_{10}H_7)_2NNO$.

Darstellung ähnlich derjenigen des Nitrosodiphenylamins nach E. Fischer[1]).

Staubfeines β-Dinaphtylamin wurde mit Weingeist und concentrirter Schwefelsäure vermischt, dann die berechnete Natriumnitritmenge, in wenig Wasser gelöst, langsam unter Umschütteln hinzugesetzt. Die

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 174.

röthlich gewordene Mischung schied bei Eiskühlung ein nur schwach gefärbtes Pulver ab, welches mit etwas Weingeist abgewaschen und darauf in kaltem Benzol gelöst wurde (im Rückstand unverändertes Dinaphtylamin); aus der eingeengten Lösung schossen kaum gefärbte und bei erneuter Krystallisation wieder aus Benzol ganz weisse, zu Büscheln gestellte Nadeln an.

Elementaranalyse.

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2O$	Gefunden
Kohlenstoff	80.54	80.53 pCt.
Wasserstoff	4.70	4.69 »

Das Nitroso-β-dinaphtylamin schmilzt bei 139—140°, bräunt sich aber vorher, bei anhaltendem Erhitzen nur wenig oberhalb 100°, offenbar in Folge von Zersetzung. In Alkohol und Aether ist der Nitrosokörper ziemlich schwer, in Benzol leicht löslich.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit einer geringen Menge der Verbindung gelb und tritt rothbrauner Dampf auf.

Reductionsversuche am Nitrosodinaphtylamin, behufs Gewinnung des betreffenden Hydrazins, ergaben unerquickliche Substanzen.

Nitroderivate des β-Dinaphtylamins.

Salpetersäure wirkt auf das β-Dinaphtylamin leicht ein.

Mit weniger als dem gleichen Gewicht Salpetersäure erhielt ich keine einheitliche Substanz. Dagegen entstand bei Anwendung gleicher Gewichtstheile der beiden Körper direct ein

Dinitro-β-dinaphtylamin, $C_{20}H_{13}(NO_2)_2N$.

Gewöhnliche concentrirte Salpetersäure wurde zu einer gekühlten Lösung des Dinaphtylamins in Eisessig langsam und bis zum oben erwähnten Betrage gesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich gelb; sie schied nach längerem Stehen ein gelbes, anscheinend unkrystallinisches Pulver aus, welches nach dem Abwaschen mit etwas Eisessig aus heissem Cumol ankrystallisirt und umkrystallisirt wurde.

Das Analysenergebniss stimmte auf eine Dinitroverbindung, $C_{20}H_{13}(NO_2)_2N$.

	Berechnet	Gefunden		
Kohlenstoff	66.85	67.25	—	pCt.
Wasserstoff	3.62	4.02	—	»
Stickstoff	11.70	10.94	11.53	»

Das Dinitrodinaphtylamin bildet gelbrothe Nadeln bis feine Prismen vom Schmelzpunkt 224—225°. Alkohol und Aether lösen es nur sehr wenig, kochendes Benzol etwas reichlicher und kochendes Cumol leicht.

Concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine kirschrothe Lösung, welche beim Erwärmen mehr ins Violette und auf Zusatz von etwas Salpetersäure ins Dunkelbraune übergeht.

Brauchbare Reductionsderivate des β-Dinaphtylamins waren nicht zu erhalten.

Bei energischerer Nitrirung des β-Dinaphtylamins entsteht ein:

Tetranitro-β-dinaphtylamin, $C_{20}H_{11}(NO_2)_4N$.

Geeignet ist das folgende Verfahren:

Zu Dinaphtylamin in Eisessiglösung wird das dreifache Gewicht mit etwas Eisessig vermischter concentrirter Salpetersäure nach und nach gesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich schwach braunroth und setzt allmählich ein braunrothes, krystallinisches Pulver ab. Letzteres ist aus kochendem Nitrobenzol bis zur erlangten Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirt worden. Das den Krystallisationen anhaftende Nitrobenzol wurde jeweilen durch Auskochen und Waschen mit Alkohol und Aether entfernt.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{20}H_{11}N_5O_8$	Gefunden
Kohlenstoff	53.45	53.67 pCt.
Wasserstoff	2.45	2.82 »
Stickstoff	15.59	14.74 »

Das Tetranitro-β-dinaphtylamin bildet krystallinische Körner, schmilzt bei 285—286° und verpufft bei stärkerem Erhitzen unter reichlichem Auftreten von Kohle. In Alkohol, Aether, Benzol und Cumol löst es sich nicht oder schwer, dagegen leicht in siedendem Nitrobenzol.

Concentrirte, selbst warme Schwefelsäure löste die Tetranitroverbindung nur spärlich, übrigens mit gelbbrauner Farbe auf. Lauge war ohne Einfluss. Mit Reductionsmitteln entstanden unerquickliche, indifferente Körper.

Durch weitere Nitrirung des Tetranitrokörpers scheint ein

Hexanitro-β-dinaphtylamin, $C_{20}H_9(NO_2)_6N$,

zu entstehen.

Der fein gepulverte Nitrokörper wurde mit stark überschüssiger, rauchender Salpetersäure kurze Zeit erwärmt und dann die erhaltene braunrothe Lösung in viel Wasser gegossen, wobei sich zahlreiche, voluminöse, citronengelbe Flocken ausschieden. Die Flocken waren in warmem Aether, Benzol, Cumol und Nitrobenzol beinahe unlöslich, in Eisessig dagegen ziemlich leicht und in Weingeist sehr leicht löslich. Alle Krystallisationsversuche scheiterten, bezw. sie ergaben nur dunkle ölige oder amorphe feste Substanz.

Durch kaustische und kohlensaure Alkalien, ja sogar durch Ammoniumcarbonat gingen die Flocken leicht in Lösung, wurden aber von überschüssiger Mineralsäure nicht unverändert, sondern mit bräunlicher Färbung gefällt. Diese Färbung erhielt sich bei erneuter Lösung und Fällung.

Die Elementaranalyse obigen Körpers hat nicht gelingen wollen, indem sich derselbe auch bei inniger Mischung mit stark überschüssigem Kupferoxyd doch explosionsartig zersetzte.

Calcium-, Baryum-, Silbersalz und überhaupt die meisten Metallsalze werden durch Lösungen des Nitrokörpers in nicht überschüssigem Alkali oder Ammoniak mit brauner Farbe und flockig gefällt.

Der Metallgehalt des Kalium- und Baryumsalzes spricht noch am ehesten für Derivate eines Hexanitrodinaphtylamins.

Kaliumsalz, $C_{20}H_8(NO_2)_6NK$.

Das nitrirte β-Dinaphtylamin wurde in nicht überschüssiger Pottaschelösung aufgenommen. Hinzugesetzter Weingeist fällte zuerst harzartige dunkle, später wohl noch braune, aber nicht mehr harzige Flocken. Wiederholte abgestufte Fällung der zweiten Fraction hatte auf deren Beschaffenheit keinen Einfluss.

Kaliumgehalt der bei 110—120° getrockneten Verbindung:

	Berechnet	Gefunden
Kalium	6.76	6.97 pCt.

Baryumsalz, $C_{20}H_7(NO_2)_6NBa$.

Chlorbaryum erzeugte in der Lösung der Kaliumverbindung eine braune, amorphe, flockige Fällung. Ihr Baryumgehalt (bei 120° getrocknetes Präparat) stimmte nur angenähert auf oben angeführte Formel.

	Berechnet	Gefunden	
Baryum	20.33	21.73	21.38 pCt.

Beim Erhitzen zersetzen sich die Salze des Hexanitrodinaphtylamins unter raschem Abprasseln.

Da die Darstellung eines Mononitro-β-dinaphtylamins direkt aus dem β-Dinaphtylamin nicht gelungen war, so habe ich an des letzteren Stelle seine voraussichtlich weniger reactionsfähige Benzoylverbindung in ihr Mononitroderivat überzuführen versucht, um dann aus diesem, nach bekanntem Verfahren, das mononitrirte Amin selbst abzuscheiden.

Benzoyl-*o*-nitro-β-dinaphtylamin.

Dieser Körper entsteht leicht, wenn man zu Benzoyl-β-Dinaphtylamin in kaltem Eisessig eine Mischung von gewöhnlicher concentrirter mit etwas rauchender concentrirter Salpetersäure langsam setzt und zuletzt, behufs Vervollständigung der Reaction, noch kurze Zeit auf 50—60° erwärmt.

Die intensiv gelbrothe Lösung schied, in überschüssiges Wasser gegossen, citronengelbe Flocken aus, welche aus warmem Benzol an- und umkrystallisirt wurden.

Angewandt zur Elementaranalyse scharf getrocknetes Präparat. Sie stimmte auf ein Benzoylnitrodinaphtylamin $C_{27}H_{18}(NO_2)NO$.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	77.51	77.57	77.83 pCt.
Wasserstoff	4.31	4.41	4.35 »

Die lufttrockene Mononitroverbindung enthält Krystallbenzol, welches gegen 100° entweicht.

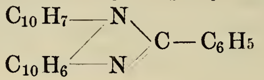
	Ber. für $C_{27}H_{18}(NO_2)NO \cdot C_6H_6$	Gefunden	
Benzol	15.73	15.84	15.97 pCt.

Das Benzoylnitrodinaphtylamin krystallisirt aus Benzol in gut ausgebildeten gelben, durchsichtigen Prismen, aus warmem Weingeist in schwach gelben, strahligen Krystallwarzen. Letztere Substanz schmilzt bei 168°, erstere unter Abgabe des Krystallbenzols schon bei 95°. In Benzol löst sich der Mononitrokörper namentlich in der Wärme leicht auf, beträchtlich weniger in Weingeist.

Versuche, um aus der Benzoylverbindung mit alkoholischer Lauge oder mit Mineralsäuren mononitrirtes Dinaphtylamin abzuscheiden, führten nicht zum Ziel; sie ergaben stets unerquickliche Substanz, aus der sich in ein paar Fällen Benzoësäure isoliren liess.

Durch energische Hydrirung wird das Benzoylnitrodinaphtylamin zunächst ohne Zweifel in die entsprechende Amidoverbindung übergeführt, aus der aber durch innere Condensation eine sogenannte Anhydrobase, das

Benzenyl-naphtylnaphtylenamidin:



entsteht.

Nach diesem Verhalten gehört das Benzoylnitrodinaphtylamin den Orthonitroverbindungen an.

Behufs Reduction wurde das Benzoylnitrodinaphtylamin in Eisessig mit überschüssigem Zinn und concentrirter Salzsäure bis zur völligen Entfärbung der gelben Lösung erwärmt. Durch im Ueberschuss zugesetztes Wasser entstand ein starker, weisser, flockiger Niederschlag, den ich in Aether aufgenommen und von mitgelöster Essigsäure durch Schütteln mit Lauge befreit habe. Der ätherische Auszug schied, stark eingeengt, krystallinische Substanz aus, welche noch aus heissem Benzol umkrystallisirt wurde.

Elementaranalyse:

	Berechnet für $C_{27}H_{18}N_2$	Gefunden
Kohlenstoff	87.57	87.42 pCt.
Wasserstoff	4.86	4.99 »
Stickstoff	7.57	7.98 »

Die Anhydrobase krystallisirt aus warmem Benzol, worin sie sich leicht löst, in durchsichtigen feinen Nadeln mit einem Molekül Krystallbenzol. Schmelzpunkt 113—114°.

Die Bestimmungen des Krystallbenzols ergaben nur angenäherte Resultate, weil die Base selbst bei der anzuwendenden Temperatur nicht unflüchtig ist.

	Ber. für $C_{27}H_{18}N_2 + C_6H_6$	Gefunden	
Benzol	17.41	19.46	20.14 pCt.

In Aether und Alkohol ist die Anhydrobase ziemlich leicht löslich; sie krystallisirt daraus in rosettenförmig angeordneten Nadeln bis Prismen. Schmelzpunkt 163°. Die Base destillirt mit nur geringer Zersetzung; vorsichtig erhitzt, sublimirt sie zu kleinen farblosen Blättchen.

Trockenes Salzsäuregas fällt aus ihrer Benzollösung ein leicht veränderliches salzsaures Salz in feinen verfilzten Nädelchen, welches durch Wasser in seine Bestandtheile zersetzt wird.

Ich habe die Ueberführung auch des Acetyl-β-dinaphtylamins in sein Mononitroderivat versucht, um hierauf die entsprechende Anhydrobase darzustellen, da aber schon die Nitrirnng kein einheitliches Product lieferte, so ist auf Reductionsversuche verzichtet worden.

Zusammenfassung.

Untersuchungsgegenstand: Derivate des β-Dinaphtylamins.

Ausgangsmaterial: Rohes, der chemischen Industrie entstammendes Dinaphtylamin. Wurde rein erhalten durch Destillation und einmalige Krystallisation aus Benzol. Ungefährer Siedepunkt 471°.

I. Alkyljodüre wirken auf das secundäre Amin ein wie zu erwarten. Dargestellt: Methyl- und Aethyl-β-dinaphtylamin $(C_{10}H_7)_2N.CH_3$ und $(C_{10}H_7)_2NC_2H_5$. Bilden beide so gut wie farblose Nadeln. Destilliren unzersetzt. Schmelzpunkt der Methylverbindung 139—140°, der Aethylverbindung 231°. Basische Eigenschaften übereinstimmend schwach. Salze zersetzen sich mit Wasser.

Methylester der β-Dinaphtylcarbaminsäure, $(C_{10}H_7)_2NCO_2CH_3$. Dargestellt aus secundärem Amin und Chlorameisensäureester. Reaction erfolgt erst oberhalb 130°. — Neuer Ester krystallisirt aus Benzol in blumenkohlartigen, weissen Warzen mit ½ Mol. Benzol, aus Weingeist in feinen Nadeln. Schmilzt bei 113 bis 114°. Destillirt fast unzersetzt.

II. Bei Einwirkung von überschüssigem kaltem Brom allein auf das β-Dinaphtylamin entsteht ein Tetrabrom-, mitsammt Bromaluminium ein Octobromderivat.

Tetrabrom-β-dinaphtylamin, $C_{20}H_{11}Br_4N$. Lange verfilzte Nadeln. In meisten Solventien wenig löslich. Schmelzpunkt 246°.

Octobrom-β-dinaphtylamin, $C_{20}H_7Br_8N$. Feine, weisse Nädelchen. Löslichkeit sehr gering. Schmelzpunkt oberhalb 360°.

Noch höher als 8fach gebromte und zugleich gut charakterisirte Derivate des β-Dinaphtylamins nicht erhalten.

III. β-Dinaphtylamin und salpetrige Säure bilden ein:

Nitroso-β-dinaphtylamin $(C_{10}H_7)_2NNO$. Weisse, büschlig gruppirte Nadeln. Schmelzpunkt 140°.

Darstellung correspondirenden Hydrazins nicht gelungen.

IV. Salpetersäure lieferte mit β-Dinaphtylamin, je nach Menge und Concentration, verschiedene Nitroderivate; das übrigens wenig gut charakterisirte Hexanitroderivat hat sauren Charakter und giebt mit Metallen dunkel gefärbte, mehrentheils nicht lösliche Salze.

Dinitro-β-dinaphtylamin, $C_{20}H_{13}(NO_2)_2N$. Gelbrothe Nadeln. Löslichkeit gering. Schmelzpunkt 224—225°.

Tetranitro-β-dinaphtylamin, $C_{20}H_{11}(NO_2)_4N$. Gelbe krystallinische Körner. Nur in kochendem Nitrobenzol leicht löslich. Schmelzpunkt 285—286°.

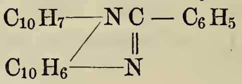
Versuche zur Darstellung des Diamido- und Tetramidodinaphtylamins brachten schmierige, nicht verwerthbare Körper.

V. Benzoyl-β-dinaphtylamin, vorsichtig nitrirt, liefert:

Mononitrobenzoyl-β-dinaphtylamin, $C_{27}H_{18}(NO_2)NO$. Krystallisirt aus Benzol in gelben durchsichtigen Prismen mit einem Molekül Benzol, aus Weingeist in gelblichen strahligen Warzen. Schmelzpunkt 168°.

Variirte Verseifungsversuche erfolglos.

Reductionsmittel verwandeln den Nitrobenzoylkörper in das Benzenyl-naphtylnaphtylendiamin,



und er gehört hiernach zu den Orthoverbindungen.

Die Anhydrobase krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln mit 1 Mol. Benzol, aus Weingeist in Nadeln bis Prismen. Schmilzt bei 163°. Lässt sich sublimiren und destillirt mit nur geringer Zersetzung.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

547. Oskar Rössler: Ueber einen Nachweis sehr kleiner Mengen Kohlensäure und anderer gasförmiger Körper.

(Eingegangen am 3. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um kleine Mengen Kohlensäure nachzuweisen, entwickelt man in einem Reagircylinder die Kohlensäure und führt in denselben einen Glasstab ein, an dem sich ein Tropfen Barytwasser befindet. Eine eintretende Trübung zeigt die Kohlensäure an.

Diese Methode reicht jedoch zum Nachweis sehr kleiner Mengen Kohlensäure nicht aus, da die Reaction aus folgenden Gründen minder empfindlich wird.

1. Die entwickelte Kohlensäure ist in einem zu grossen Raum vertheilt.

2. Die Kohlensäure mischt sich mit der Luft im Cylinder

a) da eine gewisse Zeit vergeht, bis man nach dem Eingiessen der Säure den Glasstab mit dem Barytwasser einführen kann;

b) weil durch das Eingiessen der Säure und das Einführen des Glasstabes Wirbelbewegungen in dem Luftraum des Cylinders entstehen.

Es kommt ferner noch die Unbequemlichkeit hinzu, dass der Tropfen Barytwasser, der an dem Glasstabe hängt, leicht abfällt oder beim Berühren der Wandungen leicht abfliesst.

Ich habe daher, um diese Fehler zu vermeiden, folgenden Apparat construirt.

Man zieht einen kleinen Reagircylinder oder eine dünnwandige Glasröhre unten zu einem Capillarfaden aus, biegt diesen nach oben und schneidet ihn in etwa 1 cm Entfernung von der Biegung ab. (Siehe Figur.) Aus einem andern in den ersten passenden Cylinder oder aus einer geeigneten etwas dünneren Glasröhre macht man sich einen Capillartrichter, dessen oberer Theil in den Hals des ersten Gefässes passt und dessen Spitze etwa 1.5 bis 2 cm vom Boden der Schnabelröhre absteht.

In das trockene geschnäbelte Rohr bringt man die zu untersuchende Substanz. Alsdann setzt man den Capillartrichter ein, der so weit mit Barytwasser gefüllt ist, als durch die doppelte Oberflächenspannung gut festgehalten werden kann. Am unteren Ende hängt dann ein kleiner Tropfen der Flüssigkeit ohne grössere Tendenz des Abfallens.

Nun taucht man den unteren Theil des Apparates in Salzsäure. Die Säure fliesst durch den Capillarschnabel ein, die Kohlensäure entwickelt sich und bringt in dem Tropfen, der sich am Ende des Capillartrichters befindet, die gewünschte Trübung hervor, während der Capillarschnabel durch einen durch Capillarität festgehaltenen Flüssigkeitsfaden geschlossen bleibt.

Am besten spannt man den Apparat in einen Halter ein, da man dann die Beobachtungen am ungestörtesten anstellen kann.

Diese Art des Nachweises vermeidet die Verlustquellen der erstgenannten Methode und hat ausserdem noch folgende Vortheile:

Man kann die Reaction mit der gleichen Menge Substanz mehrmals wiederholen; wenn man durch einen kurzen Schlag auf die Oeffnung des Capillartrichters den Barytwassertropfen zum Abfallen bringt, so tritt alsdann ein neuer Tropfen an seine Stelle und kommt wieder mit dem Gase in Berührung. Zugleich wird die Kohlensäure des abfallenden Tropfens stets wieder vollständig regenerirt. Ferner ist die Kohlensäure für einige Zeit wenigstens fast vollständig in den Apparat eingeschlossen, und man kann denselben bei Seite stellen und das Barytwasser längere Zeit der Einwirkung des Gasgemisches aussetzen.

Auch kann man die Säuremenge, ebenso das Barytwasser beliebig vermehren, und durch erstere Operation kann man ausserdem die Kohlensäureatmosphäre dem Barytwasser näher bringen. Endlich kann man stets die im innern Cylinder eben erfolgende allmähliche Einwirkung der Kohlensäure der Luft vergleichen mit derjenigen, die durch die im Apparate eingeschlossene Kohlensäure hervorgebracht wird.

Nach dieser Methode kann man nicht nur Kohlensäure, sondern natürlich überhaupt alle diejenigen Gase qualitativ nachweisen, die scharfe und charakteristische Reactionen geben.

So verwendet man für den Nachweis von schwefliger Säure Jodstärke, die man in den Capillartrichter einfüllt; für den Nachweis von Salpetersäure füllt man den Trichter mit concentrirter Eisenvitriollösung und zersetzt das mit einem Ueberschuss von Kochsalz gemischte salpetersaure Salz mit concentrirter Schwefelsäure. Die hierbei entweichenden Gase (chlorsalpetrige Säure und Chlorsalpetersäure) bewirken eine intensive braunschwarze Färbung des Eisensulfattropfens. Schwefelwasserstoff lässt sich durch essigsaures Blei, salpetrige Säure durch Jodkalium, Ammoniak durch Kupfersulfat erkennen u. s. w.

Um die Schärfe der Reaction zu prüfen, wurde entwässertes und vorher ausgeglühtes kohlensaures Natron in verschiedenen Mengenverhältnissen mit reinem Chlornatrium verdünnt. Von den hergestellten Salzgemischen wurden je 0.050 g zur Analyse verwendet.

Folgendes waren die Resultate:

Gehalt an Na_2CO_3	Reaction.
0.005 g	Starke Trübung.
0.0005 g	Sehr deutliche Trübung.
0.00005 g	Bei genauer Beobachtung Trübung noch deutlich zu erkennen.

Durch Umrechnen ergiebt sich, dass es möglich ist, vermittelst des beschriebenen Apparates noch 0,02 Milligramm Kohlensäure nachzuweisen.

Diese Angaben mögen zur Beurtheilung der erreichbaren Empfindlichkeit genügen.

Heidelberg, im Juli 1887.

548. C. Wurster: Ueber Oxydationen durch Wasserstoffsuperoxyd.

(Eingegangen am 13. August.)

Ueber die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Kohlehydrate und organische Säuren habe ich vor Kurzem an anderem Orte berichtet[1]. Es zeigte sich hierbei, dass die organischen Säuren von dem Wasserstoffsuperoxyd rasch zu Kohlensäure verbrannt werden, besonders die Oxalsäure, während die höheren Fettsäuren und die fetten Oele sich als ziemlich beständig diesem Oxydationsmittel gegenüber erwiesen, ebenso Rohr- und Traubenzucker, während gekochte Stärke zuerst Eryhrodextrin bildet, dann langsam verzuckert wird.

Wasserstoffsuperoxyd und Hydroxylamin.

Lässt man schwefelsaures oder salzsaures Hydroxylamin bei 40^0 auf Wasserstoffsuperoxyd einwirken, so wird die Flüssigkeit unter geringer Sauerstoffentwicklung rasch intensiv sauer.

Schwefelsaures Hydroxylamin wird hierbei quantitativ oxydirt zu Schwefelsäure und Salpetersäure nach der Gleichung:

$$(H_2NOH)_2 . H_2SO_4 + 6 H_2O_2 = H_2SO_4 + 2 NO_3H + 12 H_2O.$$

[1] Centralblatt für Physiologie 1887, S. 33.

Verdunstet man das überschüssige Wasser auf dem Wasserbade und destillirt den Rückstand, so steigt das Thermometer rasch auf 120° C. und es destillirt in quantitativer Menge die 68 procentige Salpetersäure über, es steigt dann das Thermometer plötzlich auf 330°, das Destillat ist reines Schwefelsäurehydrat.

Salzsaures Hydroxylamin wird durch Wasserstoffsuperoxyd unter denselben Umständen quantitativ zu Salzsäure und Salpetersäure oxydirt nach der Gleichung:

$$H_2NOH, HCl + 3\,H_2O_2 = NO_3H + HCl + 4\,H_2O.$$

Dies Resultat ist um so auffallender als bis jetzt bei der Oxydation des Hydroxylamins, hauptsächlich die Bildung von Stickoxydul und Stickoxyd beobachtet wurde [1]).

In alkalischer Lösung hingegen verhält sich das Wasserstoffsuperoxyd wie die von andern Forschern angewandten Oxydationsmittel, doch kann hierbei immer das Auftreten von salpetriger Säure nachgewiesen werden. Auch bei der Oxydation des Hydroxylamins durch Kupfersulfat in alkalischer Lösung und zwar benutzte ich Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur, tritt salpetrigsaures Salz auf. Griess'sches Reagens giebt mit der eingeengten Mutterlauge einen tief braunrothen Niederschlag.

Trotz der Intensität der Griess'schen Reaction ist jedoch die Menge der salpetrigsauren Salze nur eine geringe. Wiederholt wurde bei der quantitativen Bestimmung durch Titration der salpetrigen Säure mit übermangansaurem Kali nur 0.5 bis 0.8 pCt. salpetrige Säure gefunden. Dies ist leicht erklärlich, da Victor Meyer nachgewiesen [2]), dass schwefelsaures Hydroxylamin und salpetrigsaures Natron in Stickoxydul und Wasser zerfallen.

Hydroxylamin, Wasserstoffsuperoxyd und Phenol.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Phenol ein Hydroxylaminsalz und Wasserstoffsuperoxyd, so tritt in der Kälte langsam eine Gelbfärbung auf, bei 40° entsteht rasch die für das Nitrosophenol charakteristische Färbung. Schüttelt man nach einiger Zeit die Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten das Nitrosophenol in braunen Krystallen. Ist noch unverändertes Phenol vorhanden, so gelingt es nur schwierig, das Nitrosophenol zum Krystallisiren zu bringen, jedoch wird die Lieberman'sche Reaction beim Zufügen von Schwefelsäure immer erhalten. Der Liebermann'sche Farbstoff lässt sich aus der concentrirten alkalischen Lösung die in Folge von Reduction zuweilen gelb oder nur roth gefärbt ist, leicht durch Amylalkohol aus-

---

[1]) Donath, diese Berichte X, 766.

[2]) V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. 175, 141.

schütteln, die blaue Lösung des Amylalkohols giebt beim Schütteln mit Wasser den Farbstoff an dieses ab und kann der Liebermann-sche Farbstoff auf diese Art und Weise leicht rein gewonnen und durch sein charakteristisches Verhalten im Spectralapparat erkannt werden.

Wasserstoffsuperoxyd und Phenylhydrazin.

Uebergiesst man Phenylhydrazin mit Wasserstoffsuperoxyd, so löst sich das Hydrazin zuerst auf, dann trübt sich die Flüssigkeit unter Gelbfärbung und einer starken Gasentwicklung. Schon beim Ueberdestilliren mit Wasserdampf zeigt es sich, dass das gelbe Oel aus einem mit Wasserdempf leicht flüchtigen und einem schwer flüchtigen Antheil besteht. Beim Fractioniren des Destillats geht die Hauptmenge bei 80.5° C. über, die Prüfung des farblosen Productes zeigte, dass reines Benzol vorlag. Mit Salpetersäure nitrirt entstand rasch Nitrobenzol, aus diesem wurde durch weiteres Nitriren Dinitrobenzol gewonnen, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt von 89° zeigte.

Das schwer flüchtige Oel wurde nochmals mit Wasserdampf übergetrieben und zeigte die Eigenschaften des von Griess beschriebenen Diazobenzolimids. Letzteres wurde von E. Fischer nur bei der Einwirkung des salpetrigsauren Kalis auf salzsaures Phenylhydrazin erhalten[1]). Ganz dieselben Producte wie durch salpetrigsaures Kali entstehen, wenn Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd gleichzeitig auf Phenylhydrazin einwirken. Es bilden sich dann zuerst die gelben Blättchen des Nitrosoderivats des Phenylhydrazins, welche schon beim Stehen in der Flüssigkeit Diazobenzolimid bilden, ganz wie E. Fischer dies beschreibt. Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd scheinen desshalb zur Bildung von Nitrosokörpern geeignet zu sein.

Die Bildung des Benzols aus Phenylhydrazin und Wasserstoffsuperoxyd lässt voraussetzen, dass bei der Oxydation des Hydrazins, zuerst freies Diazobenzol entsteht. A. Pfülf[2]) hat durch Oxydation der Hydrazinbenzolsulfosäure glatt Diazobenzolsulfosäure erhalten, also ebenfalls die Hydrazingruppe zu der Diazogruppe oxydirt.

Berlin, den 11. August 1887.

Gad's Abtheilung. Physiologisches Institut.

---

[1]) E. Fischer, Diese Berichte VIII, 1008.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 239, 216.

549. Gerhard Krüss und F. W. Schmidt: Beiträge zur Kenntniss der Goldhalogenverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Bezug auf frühere Untersuchungen der Goldhalogenverbindungen sei darauf hingewiesen, dass ein höheres Chlorid des Goldes als Aurichlorid ($AuCl_3$), wie solches nach Prat bei Sublimation von $AuCl_3$ im Chlorstrom sich bilden sollte [1]), nach den Angaben des Einen von uns nicht existirt. [2]) Die Existenz eines $AuCl_3$ ist jedoch durchaus nicht in Zweifel zu ziehen, und da ferner von Berzelius [3]), Leuchs [4]) und Anderen Mittheilungen über ein Aurochlorid ($AuCl$) vorliegen, sowie nach J. Thomsen [5]) ein Auroaurichlorid (Au_2Cl_4) existenzfähig sein soll, so scheinen allerdings alle drei Verbindungen von Chlor mit Gold, welche den drei bekannten Goldoxyden entsprächen, dargestellt zu sein; der Verlauf der folgenden Arbeit wiederlegt nun die Existenz von Thomsen's Au_2Cl_4.

Ferner sollen nach den Angaben der genannten Autoren constante Verbindungen sein: das $AuBr$, Au_2Br_4, $AuBr_3$, sowie ein AuJ und AuJ_3. Ueber diese Halogenverbindungen liegen ebenso, wie über die Gold-Chloride bis jetzt noch zum Theil nur lückenhafte Mittheilungen vor, welche manche Wiedersprüche in sich schliessen. Dieses gab Veranlassung, die Untersuchung der Halogenverbindungen des Goldes erneut aufzunehmen, um so mehr, als vor längerer Zeit einige bei Gelegenheit der Atomgewichtsbestimmungen des Goldes [6]) vorgenommene Vorversuche Zweifel an verschiedenen Angaben Thomsen's über Gold-Chloride und -Bromide aufkommen liessen. Die Resultate dieser Untersuchungen seien im Folgenden mitgetheilt.

I. Versuche zur Darstellung von Aurochlorid ($AuCl$) aus Thomsen's Au_2Cl_4.

Leitet man Chlor über Gold [7]), so findet bei gewöhnlicher Temperatur zunächst keine Einwirkung statt, jedoch bei längerer Einwirkung

[1]) Compt. rend. 70, 842.

[2]) Gerhard Krüss, Diese Berichte XX, 211.

[3]) Schw. 7, 43; 34, 81; Ann. Chim. Phys. 18, 146.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 6, 156.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 13, 337; Thermochem. Untersuchungen 3, 383.

[6]) G. Krüss: »Untersuchungen über das Atomgewicht des Goldes«, München 1886; diese Berichte XX, 205; diese Berichte XIX, 2541 und XX, 211. Ann. Chem. Pharm. 237, 274; 238, 30—77 und 242—275.

[7]) Das Gold war zu diesem Zweck durch schweflige Säure gefällt, mit kochender verdünnter Salzsäure, dann völlig mit Wasser gewaschen und schliesslich bei 170° getrocknet worden.

von Chlor erhitzt sich das Gold plötzlich und die beiden Körper vereinigen sich, den Eintritt der Reaction beschleunigt man am besten durch gelindes Erwärmen. Die Reactionsmasse sieht braun aus und ist von dunkelrothen Aurichloridkrystallen durchsetzt. Dabei bildet sich nach Thomsen[1]) Golddoppelchlorid ($AuCl . AuCl_3$), mit wenig Aurichlorid ($AuCl_3$) gemengt.

Ist dies nun thatsächlich der Fall, so konnte vielleicht, da vorauszusehen war, dass Aurochlorid ein in Wasser und Aether unlöslicher Körper ist, durch Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser oder Aether das Aurichlorid desselben sich entfernen lassen, denn letzteres ist in diesen Lösungsmitteln leicht löslich und nach Angaben von Thomsen ist das Auroaurichlorid leicht geneigt, in seine Bestandtheile zu zerfallen; Aurochlorid musste zurückbleiben. Zugleich waren die dem Reactionsproducte beigemengten Aurichloridkrystalle ohne Einfluss auf diese Reaction.

Da nach Thomsen[2]) das Auroaurichlorid durch heisses Wasser schnell, durch solches von gewöhnlicher Temperatur jedoch langsamer vollständig zersetzt wird, so war anzunehmen, dass durch Operiren in einer Kältemischung eine Zersetzung des beim Behandeln von Au_2Cl_4 eventuell gebildeten AuCl sich vermeiden liesse.

1. Versuch. Ungefähr 30 g Gold wurden der Einwirkung von Chlor unterworfen, das Reactionsproduct fein zerrieben und noch zweimal chlorirt. Dies hatte den Zweck, sicher alles Gold in Gold-Chloride überzuführen, damit das resultirende Aurochlorid nicht etwa von vornherein durch metallisches Gold verunreinigt werde. Es wurde beobachtet, dass durch öfteres gelindes Erwärmen des schon chlorirten Goldes, während noch immer Chlor darüber ging, die Reaction besser verlief, als wie bei nur einmaligem Erwärmen. Das Reactionsproduct erkaltete im Chlorstrom und enthielt wenig Aurichloridkrystalle.

Nachdem dasselbe einige Zeit über Natronkalk gelegen, um das überschüssige Chlor zu entfernen, wurde ein Theil davon mit eiskaltem Wasser behandelt. Nach mehrmaligem Decantiren war das zuletzt ablaufende Wasser farblos. Die Analyse des Rückstandes, welcher gelb bis olivengrün aussah, ergab 1.27 pCt. Chlor, während dem Aurochlorid ein Gehalt von 15.2 pCt. Chlor zukommt.

Die Analyse wurde so ausgeführt, dass der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure auf dem Wasserbad erwärmt, das abgeschiedene Gold durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und im Filtrate, nach dem Zerstören der noch vorhandenen schwefligen Säure mittelst weniger Tropfen Kaliumbichromat, der Chlorgehalt als Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt wurde. Die angewandten

---

[1]) loc. cit.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 13, 338; Thermochem. Untersuchungen 3, 384.

Flüssigkeitsmengen waren natürlich derart gewählt, dass keine Salzsäure aus dem Filtrate beim Erwärmen entweichen konnte.

Bei starker Verdünnung bildeten sich bei dem Zusatz von schwefliger Säure zu dem mit Wasser überschichteten Rückstand »kirschrothe« Lösungen, die auch bei längerem Kochen beständig waren und nur durch Zufügen einiger Tropfen Salpetersäure das in Lösung gehaltene Gold niederfallen liessen. Leider war es unmöglich, die Ursache dieses Vorgangs zu ergründen, weil sich die kirschrothen Lösungen in keine analysirbare Form fassen liessen. Allerdings dürfte der Umstand, dass beim Eindampfen solcher Lösungen stets eine kleine Menge eines schwarzen Körpers ausfiel, der sich ganz so verhielt wie Aurooxyd — eine zur Analyse genügende Menge lässt sich schwer erhalten — darauf hinweisen, dass die rothe Farbe der Lösung vielleicht hervorgerufen wird durch die Bildung einer Verbindung von schwefliger Säure mit Goldoxydul; ein ziemlich beständiges, gefärbtes Doppelsalz von Aurosulfit mit Natriumsulfit ($3 Na_2 SO_3, Au_2 SO_3 + 3 H_2O$) ist früher schon ererhalten worden.[1])

2. Versuch, auf gleiche Weise wie Versuch 1 ausgeführt, ergab 2.25 pCt. Chlor anstatt 15.2 pCt.

3. Versuch. Hier kam statt des Wassers wasserfreier Aether in Anwendung. Auch bei niedriger Temperatur konnte Wasser auf Aurochlorid vielleicht zersetzend einwirken und so wurde das Aurichlorid, welches in Aether leicht löslich ist, durch, über metallischem Natrium destillirten Aether zu entfernen gesucht. Das bessere Resultat — es wurden 11.80 pCt. Chlor gefunden — ist aber nicht der Anwendung von wasserfreiem Aether zuzuschreiben, sondern dem Umstand, dass die Einwirkung nicht so lange fortgesetzt wurde, wie beim ersten und zweiten Versuch: die zuletzt abgegossene Flüssigkeit war noch deutlich gelb gefärbt.

Es war also unmöglich auf diese Weise Aurochlorid zu erhalten. Man konnte dieses nicht voraussehen, denn Thomsen sagt[2]), Auroaurichlorid »zersetzt sich durch Wasser in neutrales Aurochlorid und in Aurichlorid, welches durch schnelles Filtriren vom Chlorid getrennt werden kann; es (das Chlorür) zersetzt sich aber bald beim Auswaschen in Gold und Aurichlorid«. Bei obigen Versuchen 1 und 2 kam Eiswasser zur Verwendung und da dieses von den 1.27 bezw. 2.25 pCt. Chlor haltenden Rückständen aus Thomsen's Au_2Cl_4, welche also in der That etwas Aurochlorid enthielten, farblos ablief, so wird Aurochlorid durch eiskaltes Wasser nicht zersetzt. Hieraus

---

[1]) Haase: Inauguraldissertation, Rostock 1869; Himly: Ann. Chem. Pharm. 59, 96.

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 13, 338; Thermochem. Unters. 3, 384.

geht hervor, dass kein AuCl, sondern nur Producte, denen 80—90 pCt. Gold beigemengt ist, erhalten werden konnten und zugleich liessen diese Resultate Zweifel an der Existenz eines Au_2Cl_4 aufkommen, worüber unten berichtet sei.

II. Versuche zur Darstellung von Aurobromid (AuBr) aus Thomsen's Au_2Br_4.

In Bezug auf die Eigenschaften seines Auroauribromids ($AuBr . AuBr_3$) sagt Thomsen[1]): »Es löst sich langsam in Wasser unter Wärmeabsorption und Bildung von Bromid und Bromür, welches letztere sich theilweise zersetzt. Durch wasserfreien Aether wird es schnell theilweise zersetzt, indem sich Bromid löst, während der Rest, wahrscheinlich grösstentheils Bromür, sich nur langsam zersetzt . . . . .« Hieraus geht zwar nicht mit Sicherheit hervor, dass man durch Behandeln von Au_2Br_4 mit Wasser oder Aether ein reines Aurobromid erhalten müsse, es stand jedoch nach Obigem zu erwarten, dass bei schneller Behandlung des Auroauribromids mit den Lösungsmitteln für Auribromid bei einer Temperatur von 0^0, unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, sich ein Körper erhalten liesse von der ungefähren Zusammensetzung des Aurobromides.

Fein vertheiltes Gold wurde nach Thomsen's[2]) Vorschrift wiederholt mit Brom behandelt und das erhaltene fast schwarze Pulver, das »sogenannte« Auroauribromid, mit eiskaltem Wasser wiederholt digerirt. Es wurde die Digestion, bezw. das Waschen des Doppelbromides unterbrochen, als das ablaufende Waschwasser noch schwach gelblich roth gefärbt war, um hierdurch sicher eine eventuelle Zersetzung des Aurobromids zu vermeiden. Der Rückstand besass eine olivengrüne bis braune Farbe und zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 9.64 resp. 8.45 pCt. Brom, während Aurobromid einen solchen von 28.8 pCt. verlangt.

Daher ist es nicht möglich, auf diesem Wege ein Product von nur annähernd der Zusammensetzung des Aurobromides zu erhalten. Auch durch Behandeln von Thomsen's Auroauribromid mit eiskaltem Aether liess sich kein reines Aurobromid erhalten.

Der Ausfall dieser Versuche, ebenso wie das negative Resultat jener, welche zur Darstellung von Aurochlorid aus Golddoppelchlorid angestellt wurden, konnten durch zwei verschiedene Ursachen veranlasst sein. Es wäre möglich, dass

I. beim Behandeln der Auroaurihalogene mit Wasser oder Aether auch bei 0^0 sich das gebildete Aurochlorid, resp. Aurobromid zersetzte, und

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 13, 342; Thermochem. Unters. 3, 387.

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 13, 342; Thermochem. Unters. 3, 387.

II. konnten die chlorirten resp. bromirten Producte überhaupt nicht die von Thomsen denselben beigelegte Zusammensetzung $Au_2Cl_4 = AuCl \cdot AuCl_3$ und $Au_2Br_4 = AuBr \cdot AuBr_3$ besitzen, denn nur in diesem Falle wäre eine Spaltung derselben in oben angeführtem Sinne möglich.

Dass eine weitergehende Zersetzung der Aurohalogene durch eiskaltes Wasser oder Aether herbeigeführt würde, war zunächst nicht sehr wahrscheinlich. Allerdings zersetzte sich das Aurobromid auch bei dieser Temperatur in geringem Maasse, jedoch wurde die Digestion mit Wasser bezw. Aether schon verhältnissmässig bald unterbrochen, und trotzdem zumeist ungefähr 20 pCt. weniger Brom gefunden, als sich für AuBr berechnet[1]).

Was das Aurochlorid anbetrifft, so wurde oben schon darauf hingewiesen, dass ein Product, welches einige Procente Chlor, also ungefähr 15 pCt. AuCl enthielt, mit eiskaltem Wasser behandelt werden konnte, ohne dass das abgegossene Waschwasser durch bei eventueller Zersetzung des Chlorürs in Gold und Chlorid gebildetes $AuCl_3$ gefärbt war.

Diese Thatsachen schienen darauf hinzudeuten, dass die negativen Resultate obiger Versuche zur Darstellung von Aurochlorid resp. -Bromid vor Allem wohl dadurch veranlasst worden waren, dass die Ausgangsproducte, die Doppelhalogenverbindungen, gar nicht die von Thomsen gefundene Zusammensetzung hatten. Es wurde deshalb Thomsen's Auroaurichlorid, wie -Bromid direct einer Untersuchung unterworfen.

III. Untersuchung von Thomsen's Au_2Cl_4.

Durch schweflige Säure gefälltes, fein vertheiltes Gold wurde ganz nach Thomsen's Vorschrift in ein Rohr eingefüllt, Chlor[2]) darübergeleitet, die eintretende Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt und schliesslich das chlorirte Gold im Chlorstrom erkalten lassen. Hierauf wurde das erhaltene, rothbraune Product, welches von Aurichloridkrystallen durchsetzt war, um dasselbe keinesfalles

[1]) Der Versuch, das metallisch beigemengte Gold aus dem eventuell gebildeten Aurobromid durch Amalgamirung mittelst Quecksilber auszuziehen, erwies sich als hinfällig, indem ein Gemenge von Goldamalgam und Quecksilber entstand, während alles Brom als Mercuribromid in Lösung ging.

[2]) Das Chlor wurde gemäss einem Verfahren nach L. F. Nilson in der Weise entwickelt, dass ein Kolben mit gröblichen Stücken Braunstein zum Theil angefüllt, concentrirte Salzsäure über dieselben geschichtet, der Apparat in eine Porzellanschale gestellt und mit warmem Wasser umgeben wurde; durch Zugiessen von heissem oder kaltem Wasser lässt sich der Chlorstrom beliebig reguliren. Das entwickelte Gas wurde durch Wasser, concentrirte Schwefelsäure und schliesslich durch Phosphorpentoxyd gereinigt und getrocknet.

zu kurze Zeit der Einwirkung von Chlor ausgesetzt zu haben, noch 1—2 Stunden im Chlorstrom liegen gelassen, selbst dann noch, als schon längere Zeit keine Chlorabsorption mehr zu bemerken war.

Nachdem durch das Rohr, in welchem die Operation vorgenommen, 10 Minuten lang Luft durchgesaugt worden war, um adhärirendes Chlor zu verdrängen, wurde die Reactionsmasse über Natronkalk aufbewahrt.

Versuch I. Das Präparat sah rothbraun aus und enthielt fast gar keine Aurichloridkrystalle; dieselben waren möglichst vollständig ausgelesen worden. Das Product wurde in gleicher Weise, wie die im 1. Abschnitt beschriebenen analysirt und lieferte nach der Reduction mittelst schwefliger Säure 5.6101 g Gold und Chlorsilber, entsprechend 0.5217 g Chlor[1]).

Versuch II. Das Präparat war längere Zeit über Natronkalk gelegen und ausserdem frei von Aurichloridkrystallen. Bei der Analyse zeigte es einen Gehalt von 1.3384 g Gold und von 0.1364 g Chlor.

Versuch III. Präparat wie bei dem Versuch II. Bei der Analyse ergaben sich 1.3582 g Gold und 0.1536 g Chlor.

Versuch IV. Dem Präparat, welches ähnlich dem vom Versuch II. erhalten worden, entsprach ein Goldgehalt von 2.2582 g und ein Chlorgehalt von 0.2892 g.

Versuch V. Die dem chlorirten Golde beigemengten Aurichloridkrystalle waren absichtlich nicht ausgesucht worden. Das Präparat enthielt 1.5823 g Gold und 0.3615 g Chlor.

Versuch VI. Das Reactionsproduct war mit vielen Aurichloridkrystallen durchsetzt und hatte nach der Analyse folgende Zusammensetzung: 0.9989 g Gold auf 0.2676 g Chlor.

Die Präparate II., III., IV., V. waren bei verschiedenen, die Präparate I. und VI. bei derselben Darstellung erhalten worden. Aus obigen Versuchen berechnet sich in den verschiedenen Fällen nun folgende Zusammensetzung für das erhaltene »sogenannte Golddoppelchlorid«:

	In 100 Theilen wurden gefunden						Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	für Au_2Cl_4	für AuCl
Au	91.5	90.8	89.8	88.6	81.4	78.9	73.5	84.8 pCt.
Cl	8.5	9.2	10.2	11.4	18.6	21.1	26.5	15.2 »

Hieraus geht zunächst hervor, dass man nicht berechtigt ist, mit Thomsen anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Chlor auf fein

[1]) Die Wägungen wurden mittelst Schwingungsbeobachtung ausgeführt. Durch sorgfältiges Auswaschen, sowie Arbeiten in stark verdünnter Lösung war zugleich jeder Verlust an Chlorwasserstoffsäure vermieden.

vertheiltes Gold eine constante Verbindung von der Zusammensetzung Au_2Cl_4 entsteht. Dass Thomsen bei der Analyse derartiger Reactionsproducte trotzdem Werthe erthielt, welche mit den für Auroaurichlorid berechneten ziemlich gut übereinstimmen, ist allerdings auffallend. Es kann dieses vielleicht nur dadurch Erklärung finden, dass Thomsen der Reactionsmasse adhärirendes Chlor, welch' Letzteres in der That energisch zurückgehalten wird, nicht vollständig entzog; Thomsen erwähnt wenigstens nicht, dass er etwa trockene Luft durch das Chlorirungsrohr sog, oder das Reactionsproduct einige Zeit über Natronkalk legte. Auf solche Weise können 10—15 pCt. zu hohe Werthe für Chlor erhalten werden, und fügte es bei Thomsen's Analysen der Zufall, dass gerade die für Au_2Cl_4 berechneten Werthe sich ergaben.

In der That verläuft die Einwirkung von Chlor auf Gold in der Weise, dass sich zu Anfang der Reaction vielleicht geringe Mengen von Aurochlorid bilden, dass aber nach und nach alles Gold in Aurichlorid übergeführt wird, wenn man nur die Einwirkung von Chlor lange genug fortsetzt. Diese Reaction ist schwer zu Ende zu führen, jedoch wurden, wenn man das Reactionsproduct von Chlor auf Gold im Chlorstrom erkalten liess, wiederum erwärmte, dann erkalten liess und diese Operation öfters wiederholte, für Chlor beträchtlich höhere Werthe erhalten.

Allerdings gestattet die Thomsen'sche Methode durch Ueberleiten von Chlor über Gold und Ausziehen der Reactionsmasse mit Wasser in bequemer und besonders schneller Weise grössere Mengen neutraler Aurichloridlösung darzustellen; die Bildung eines Golddoppelchlorids (Au_2Cl_4), welches bei dieser Reaction entstehen soll, muss jedoch nach Obigem entschieden verneint werden. Ein Auroaurichlorid ist demnach bis jetzt nicht bekannt.

IV. Untersuchung von Thomsen's Au_2Br_4 und Darstellung von $AuBr_3$.

Brom verbindet sich sehr begierig mit Gold; unter bedeutender Wärmeentwickelung tritt eine starke Reaction ein, welche bei raschem Zufügen von Brom zu fein vertheiltem Gold ein Umherspritzen der Masse bewirken kann. Es wird bei dieser Reaction ein schwarzer Körper gebildet, der spröde ist und sich leicht zerreiben lässt. Behandelt man denselben abermals mit Brom, lässt den Ueberschuss des letzteren verdampfen und wiederholt diese Operation, bis das Reactionsproduct keine Gewichtszunahme mehr zeigt, also kein Brom mehr aufnimmt, so besitzt dasselbe nach Analysen von Thomsen [1])

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 13, 341; Termochem. Unters. 3, 386.

die Zusammensetzung eines Golddoppelbromids — Au_2Br_4 — welcher Körper vor Thomsen noch nicht bekannt war.

Folgende Untersuchung zeigt nun, dass Thomsen's Angaben über diesen Gegenstand nicht richtig sind, dass bis jetzt noch keine Thatsache vorliegt, welche uns zur Annahme der Existenz eines Auroauribromides zwingt.

Um die Einwirkung von Brom auf Gold eingehender zu studiren, war es zunächst von Interesse, das Verhalten von Gold gegenüber Bromdampf zu untersuchen. Durch eine Retorte, in welcher sich Brom befand, wurde ein langsamer Luftstrom geleitet, der in einer Röhre befindliches Gold passiren musste. Das Gold wurde von dem, mit Luft gemischten Bromdampf nur oberflächlich angegriffen, und als nun das Brom in der Retorte erwärmt wurde, so dass eine grössere Menge von reinem, dampfförmigem Brom über das Gold ging, wurde dasselbe unter ganz gelindem Erwärmen schwarz. Bei Temperaturen über 110° wird das bromirte Gold selbst im Bromdampf zersetzt und zerfällt in metallisches Gold und Brom. Es liess sich auf keine Weise ermöglichen, im Bromdampf aus dem bromirten Gold Auribromid oder sonst eine flüchtige Bromverbindung des Goldes heraus-zusublimiren. Dies ist um so bemerkenswerther, als nach früheren Untersuchungen [1]) aus dem Reactionsproduct von Chlor auf Gold im Chlorstrome Aurichlorid heraussublimirt werden konnte. Sobald das bromirte Gold sein Aussehen nicht mehr änderte, wurde die Bromzufuhr abgeschnitten, durch die Röhre ein trockener Luftstrom gesaugt und das Product über Natronkalk gelegt. Beim Behandeln mit lauwarmem Wasser gab dasselbe die braunrothe Lösung von Auribromid, während der grösste Theil des Goldes unangegriffen zurückblieb. Die Analyse der Lösung zeigte, dass absolut reines Auribromid in ihr enthalten war:

---

[1]) G. Krüss: »Ueber sublimirtes Aurichlorid«; diese Berichte XX, 211. An dieser Stelle sei zugleich bemerkt, dass es uns durch längere Einwirkung von Chlor auf metallisches Gold bei ca. 1100° gelang, ebenfalls eine, wenn auch geringe Sublimation von Aurichlorid zu erhalten. Es wurde früher gezeigt (l. c.), dass alle Chlorverbindungen des Goldes im Chlorstrom schon bei einer Temperatur von ungefähr 220° vollständig zersetzt werden, dass bei einer höheren Temperatur Gold diesem Halogen gegenüber intact bleibt; erst über 1000° beginnt das Gold gegen Chlor wieder reactionsfähig zu werden. Es ist dieses schon deshalb interessant, da nach pyrochemischen Untersuchungen von Carl Langer und Victor Meyer, sowie von Troost und Hautefeuille »die Halogene, welche bei niederer Temperatur auf Platin lebhaft einwirken, von ca. 300° bis zur Gelbglühhitze dasselbe intact lassen, bei 1300° aber von Neuem das Metall anzugreifen beginnen«. (Carl Langer und Victor Meyer.) Ein ähnliches Verhalten zeigt das Jridium.

	Gefunden	Berechnet für $AuBr_3$
Au	45.15	45.11 pCt.
Br	54.85.	54.89 » .

zugleich jedoch aus der gefundenen Gewichtsmenge des gewogenen Goldes im Vergleich zu der grossen Menge Metall, welche beim Ausziehen mit Wasser zurückblieb, dass das Gold durch Bromdampf nur an der Oberfläche zu $AuBr_3$ bromirt worden war.

Weit stärker wird das Gold angegriffen, wenn man es direct mit metallischem Brom übergiesst und nach Absorption desselben, diese Operation mehrmals wiederholt. Das Endproduct der Reaction soll, wie schon erwähnt, nach Thomsen: Auroauribromid — Au_2Br_4 — sein. Dass dieses nicht der Fall ist, geht aus folgendem Versuch hervor.

35 g Gold wurden bromirt, dann fein zerrieben, wiederum der Einwirkung von Brom unterworfen u. s. w. und zeigten nach der jedesmaligen Behandlung mit Brom eine gesammte Gewichtszunahme von:

I.	20.5 g Brom	VII.	39.5 g Brom
II.	22.0 » »	VIII.	40.0 » »
III.	24.0 » »	IX.	40.5 » »
IV.	33.0 » »	X.	41.0 » »
V.	37.0 » »	XI.	41.5 » »
VI.	38.5 » »	XII.	41.5 » »

Anfangs wurde das Brom tropfenweise zugesetzt, bis die erste heftige Reaction vorüber war, und dann über das bromirte Gold so viel Brom gegossen, dass dasselbe eben bedeckt wurde. Während das Brom zuerst rasch absorbirt wurde, nahm das Gold die letzten Mengen nur schwierig auf.

Die Angabe Thomsen's, das Endproduct der Einwirkung von Brom auf Gold sei Au_2Br_4, ist durch diesen Versuch vollkommen widerlegt, denn die Gewichtszunahme des bromirten Goldes stieg nach der dritten Operation von 24.0 auf 33.0 g, während bei der Bildung von Au_2Br_4 nur 28.48 g Brom hätten aufgenommen werden dürfen. Das Gold nahm also nicht »nur wenig mehr« Brom auf[1]), sondern im Ganzen noch ungefähr 17 g.

So wurden aus 35 g Gold 76.5 g Auribromid erhalten, während bei Entstehung von Auroauribromid das Reactionsproduct nur ein Gewicht von 63.48 g hätte besitzen dürfen; thatsächlich bestand dasselbe aus $AuBr_3$, dem nur 1.3 pCt. unangegriffenes Metall beigemengt waren. Immer bleibt bei der Operation etwas Gold unangegriffen, indem dasselbe, theils körnig-krystallin, von Brom überhaupt nicht angegriffen

[1]) Thomsen: Jonrn. für prakt. Chem. [2] 3, 342; Thermochemische Untersuchung 3, 387.

wird, theils durch Umhüllung mit schon gebildetem Auribromid der weiteren Einwirkung von Brom entzogen wird. Schon aus diesem Grunde musste Thomsen's Präparat von Aurobromid, welches er durch Erhitzen seines vermeintlichen Auroauribromids erhielt, unrein sein und metallisches Gold beigemengt enthalten.

Das Bestreben des Goldes, wenn man es mit Brom zusammenbringt, geht dahin, die höchste Bromirungsstufe zu erreichen, ohne dass die Bildung einer Zwischenstufe durch einen constanten Punkt angedeutet wäre.

Die Analyse des oben erhaltenen Auribromids wurde auf zwei verschiedenen Wegen ausgeführt:

I. Etwas mehr als $1^1/_2$ g Substanz wurden genau abgewogen, mit kaltem Wasser behandelt, worauf fast vollständige Lösung der Substanz eintrat; dies zeigte schon, dass keine niedere Bromverbindung des Goldes vorliegen konnte. Aus der dunkel rothbraunen Lösung setzten sich einige wenige Goldflitterchen ab, welche das Brom als die gröbsten Partikelchen des angewandten Metalles nicht angegriffen hatte. Dieselben wurden abfiltrirt, nach dem Glühen gewogen und ihr geringes Gewicht von der eingewogenen Substanz abgezogen, und so die Menge des in Lösung gegangenen Goldbromides mit 1.5859 g berechnet. Aus dieser Lösung konnten durch schweflige Säure 0.7157 g Gold gefällt werden.

II. 5.6110 g des Goldbromides wurden in einem Tiegel anfangs gelinde, später stark erhitzt und, nachdem alles Brom verflüchtigt, geglüht; es hinterblieben 2.5325 g Metall[2]).

Hieraus berechnet sich der Goldgehalt dieses Bromides in 100 Theilen gleich:

	I	II	Ber. für $AuBr_3$
Au	45.12	45.13	45.14 pCt.
Br	—	—	54.86 »

Auch aus diesen Analysen geht zur Genüge hervor, dass das Einwirkungsproduct von Brom auf Gold Auribromid ist und dass sich hierbei nicht nach Thomsen Auroauribromid bildet. Da Thomsen's Angaben die einzigen über die Existenz der letzteren Verbindung sind und diese durch obigen Versuch widerlegt werden, so erscheint es wohl berechtigt, das Auroauribromid, ebenso wie das Thomsen'sche Auroaurichlorid (siehe oben) einstweilen wieder aus der Reihe der Halogenverbindungen des Goldes zu streicheu.

---

[2]) Auch bei diesen Werthen der Gewichte für Goldbromid und rückständiges Gold wurde die kleine Correctur, welche durch die geringe Verunreinigung der Substanz durch metallisches Gold bedingt ist, angebracht.

550. J. Traube. Ueber das Stalagmometer.

1. Eine neue Methode zur Bestimmung des Fuselöls in spirituösen Flüssigkeiten.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem hatte ich in den »Berichten d. D. chem. Gesellschaft XIX, S. 892« und »Zeitschr. für Spiritusindustrie 1886 No. 36« eine capillarimetrische Methode zur Fuselölbestimmung veröffentlicht, bei welcher mittelst eines kleinen geeigneten Apparates aus der Steighöhe im capillaren Rohre der Fuselgehalt der betreffenden Flüssigkeit abgeleitet wird.

Durch Arbeiten auf physikalisch-chemischem Gebiete hatte ich gefunden, dass Isoamylalkohol in Wasser gelöst eine ausserordentlich viel stärkere Steighöhenerniedrigung hervorbringt, als ein entsprechender Gehalt an Aethylalkohol, und dass ferner die Steighöhenerniedrigung der übrigen im Fuselöl enthaltenen Stoffe, wie Propyl- und Isobutylalkohol, Acet- und Crotonaldehyd, wie Furfurol grösser ist als die des Aethyl-, kleiner als die des Isoamylalkohols.

Auf diese Beobachtungen hin hatte ich meine Methode basirt.

Der auf Fuselöl zu untersuchende Sprit wurde auf 20 pCt. verdünnt, die Steighöhe bestimmt und dieselbe verglichen mit der Steighöhe eines aus reinem Alkohol hergestellten 20procentigen Weingeistes. War Fuselöl vorhanden, so war die Steighöhe im ersteren Falle niedriger, als die des reinen Weingeistes. Mittelst einer Tabelle liess sich leicht aus der Grösse der Erniedrigung der Gehalt an Fuselöl bestimmen; — gab sich doch bereits 0.1 pCt. Fuselöl bei den gebräuchlichen Röhrenweiten durch eine Erniedrigung von etwa 1 mm zu erkennen.

Da, wie ich festgestellt hatte [1]), die Erniedrigungscoëfficienten der aus den verschiedenen Materialien wie Korn, Kartoffel, Mais, Melasse gewonnenen Fuselöle sehr angenähert gleich gross sind, — sowie ferner auch der Einfluss des Fuselöls auf die Capillaritätsconstante leicht zu unterscheiden war von dem der häufig in spirituösen Getränken enthaltenen Aether und ätherischen Oele [2]), so durfte ich von jener von mir veröffentlichten Methode sagen, dass sie bei richtiger Ausführung gute und zuverlässige Resultate liefert.

---

[1]) Diese Berichte XIX, S. 894.

[2]) Traube, Repert. für anal. Chem. 1886 No. 42 S. 561 und dieselbe Zeitschrift 1886 No. 49, 659.

So hat sich denn auch bei dem Mangel jeder nur annähernd brauchbaren Methode [1]) jenes von mir construirte Capillarimeter binnen kurzer Zeit in und ausserhalb Deutschlands in sehr erheblichem Grade eingeführt, ja es wurde jene Methode selbst einfach genug befunden, um neuerdings in der Schweiz dessen Verwendung seitens des Staates im Zolldienste zu verfügen.

Trotzdem sei hier zugegeben, dass dieser Methode bezüglich der praktischen Ausführbarkeit durch Ungeübtere gewisse Mängel anhaften, welche es zweifelhaft machen, ob jene Methode für die grosse Praxis geeignet ist, zumal eine gute Methode zur Fuselölbestimmung einfach genug sein muss, um von jedem im Experimentiren ungeschulten Brennereibesitzer gehandhabt zu werden.

Die Verwendung enger Capillarröhren hat seine Uebelstände; sollen die Röhren brauchbar erhalten werden, so sind sie sorgfältig vor Staub und sonstigen Unreinheiten zu schützen, geringe Unreinheiten gefährden die Benetzbarkeit der Glaswände; auch andere Fehlerquellen bestehen, deren Vermeidung erst eine gewisse Uebung erfordert, sodass, wie geeignet auch gerade die Capillaritätsconstante zur Bestimmung des Fuselöls ist, die Steighöhenmethode nur in der Hand des sicheren Experimentators sichere Resultate liefert.

In Anbetracht jener Uebelstände lag nun die Frage nahe, ob keine Methode zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten besteht, welche der Steighöhenmethode vorzuziehen wäre.

Auf Grund gewisser von mir veröffentlichter Arbeiten konnte ich diese Frage bejahen.

In der Tropfenmethode findet sich eine solche einfache Methode, welche bei leichtester Ausführbarkeit alle die möglichen Fehlerquellen ausschliesst, welche bei Beobachtung der Steighöhen in Betracht kommen, und dabei wenigstens ebenso exacte Werthe liefert.

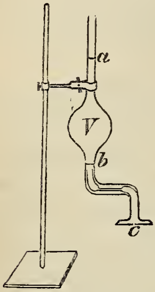
Bereits Hagen, Duclaux und Quincke [2]), welche über die Beziehungen der Tropfengewichte zu den Capillaritätsconstanten gearbeitet haben, erkannten, dass das Tropfengewicht in sehr naher Beziehung stand zu den Capillaritätsconstanten. Eine genauere Proportionalität beider Grössen für verschiedene Flüssigkeiten konnten jene Forscher nicht nachweisen aus Gründen, wegen derer ich auf meine soeben citirte Arbeit verweisen muss. In eben jener Arbeit habe ich durch eine grosse Zahl von Versuchen nachgewiesen, dass eine solche genaue Proportionalität zwischen Tropfenvolumen und

---

[1]) Auch die Röse'sche Methode liefert keine brauchbaren Werthe, schon deshalb nicht, weil die Ausdehnungscoëfficienten der verschiedenen Fuselöle verschieden sind.

[2]) Traube, Journ. für pract. Chemie, N. F., Bd. 34, 297 und 7.

Steighöhen stattfindet, wenn man diejenigen Tropfen verschiedener Flüssigkeiten vergleicht, welche sich bei nicht zu schnellem Ausflusse unter annähernd gleichen Drucken an kreisförmigen ebenen Flächen von bestimmten Dimensionen bilden. Mittlerweile ist es mir gelungen, den früher von mir benutzten Tropfenapparat durch eine kleine Aenderung derart zu verbessern, dass, wenn man die in einem constanten Volumen enthaltene Tropfenzahl feststellt, der Maximalfehler nicht mehr als höchstens 0.2 Tropfen auf 100 Tropfen betragen kann.



Nebenstehende Figur bezeichnet den von mir construirten Tropfapparat, welchen ich als Stalagmometer (σταλαγμος der Tropfen) bezeichnen möchte.

Durch die Marken *a* und *b* ist ein constantes Volumen *V* abgegrenzt, welches mit der zu untersuchenden Flüssigkeit durch Aufsaugen mit Pumpe oder Mund von unten aus angefüllt wird. Man bestimmt nun einfach durch directes Zählen die im Volumen *V* enthaltenen und von der kreisförmigen Fläche *c* sich loslösenden Tropfen. Wie man sieht, bildet sich der Tropfen an einer in der Mitte durchbohrten nach oben konisch zulaufenden Scheibe. Bei dieser Gestalt der Bildungsfläche wird ein Heraufziehen des Tropfens an dem seitlichen Rande für bestimmte Dimensionen des Scheibendurchmessers unmöglich gemacht, und hierdurch die ausserordentliche Gleichmässigkeit der einzelnen Tropfen erzielt.

Demnach braucht man nur anstatt des Capillarimeters dieses Stalagmometer zu verwenden und man besitzt eine capillarimetrische Methode, welche bei leichtester Ausführbarkeit dieselbe Genauigkeit wie die Steighöhenmethode liefert.

Man verdünnt den zu untersuchenden Branntwein oder Sprit auf annähernd 20 Vol. pCt., bringt denselben, nachdem er wie der Apparat nahezu die Zimmertemperatur angenommen, in das Stalagmometer, zählt die Anzahl der im Volumen *V* enthaltenen Tropfen, und vergleicht diese Tropfenzahl mit der entsprechenden Zahl, welche sich bei dem bei gleicher Temperatur ausgeführten Versuche mit reinem 20procentigen Weingeist ergiebt[1]). Ein Plus von nahezu 1,6 Tropfen auf 100 Tropfen im ersteren Falle würde auf 0.1 pCt. Fuselöl, von

[1]) Dieser Vergleich wird nicht einmal nöthig sein, da die Temperaturcorrectionen auf der dem Apparate beigefügten Gebrauchsanweisung angegeben sind und auf der Kugel des Apparates durch genaue Adjustirung die Tropfenzahl für 20procentigen reinen Weingeist bei einer bestimmten Temperatur eingravirt ist.

ca. 3.5 Tropfen auf 0.2 pCt. Fuselöl u. s. w. u. s. w. hindeuten. Da der Maximalfehler nicht mehr als höchstens 0.2 Tropfen auf 100 Tropfen beträgt, so lässt sich auf diesem Wege 0.1 pCt. und auch 0.05 pCt. Fuselöl leicht und sicher bestimmen.

Obwohl nun, wie mir scheint, die Methode in der soeben beschriebenen Form für die Zwecke der Praxis vollkommen ausreichen wird, so habe ich mich dennoch von vornherein bemüht, dem etwaigen Einwande zu begegnen, dass 1.6 Tropfen auf 100 für je 0.1 pCt. Fuselöl eine etwas zu kleine Differenz seien. In der That ist es mir denn auch gelungen, die Methode derart zu verbessern, dass es möglich ist, erforderlichenfalls noch 0.02 pCt. Fuselöl auch neben beliebigen Mengen Säureestern und ätherischen Oelen mit Sicherheit zu bestimmen. Dieses Ziel wurde durch folgende Ueberlegung erreicht.

Wenn man Fuselöl oder Isoamylalkohol in reinem Wasser löst, so ist noch 1 Theil in nahezu 100000 Theilen Wasser durch Veränderung des Tropfengewichts nachweisbar. Diese Empfindlichkeit der stalagmometrischen Methode in Bezug auf die Bestimmung des Fuselöls verringert sich aus leicht erklärlichen Gründen mehr und mehr, je mehr Aethylalkohol dem Wasser beigemengt ist, derart, dass es, wie wir wissen, für 20procentigen Weingeist nicht mehr gelingt, durch die Tropfenmethode Fuselöl in 100000 Theilen, sondern nur noch in 2000 Theilen Flüssigkeit nachzuweisen. Wenn es nun gelänge, in fuselhaltigen, weingeistigen Flüssigkeiten den Fuselgehalt im Verhältniss zum Alkoholgehalt mehr und mehr zu vergrössern, so würde die Empfindlichkeit der Tropfenmethode erheblich gesteigert werden können.

Ich suchte dieses Ziel auf verschiedenen Wegen zu erreichen.

1) Glaubte ich auf Grund gewisser Beobachtungen Duclaux' (Compt. rend. 101 und Ann. d. Chim. et de Phys. [6] T. VIII August 1886) durch fractionirte Destillation verdünnter Lösungen zum Ziele zu gelangen, aber diese Versuche schlugen fehl; das Fuselöl ging zwar nahezu, aber nicht vollständig mit den ersten Antheilen des Destillats über — eine immerhin bemerkenswerthe Thatsache.

2) Versuchte ich das Ziel dadurch zu erreichen, dass ich die betreffenden Flüssigkeiten mit solchen Stoffen erhitzte, welche, wie das Conchinin, Chloral, Cholsäure etc., mit den verschiedenen Alkoholen verschieden leicht krystallisirende Alkoholate bildeten; auch diese Versuche schlugen fehl.

3) Endlich blieb mir noch die Möglichkeit, zu versuchen, ob nicht durch Auflösen gewisser Salze eine Verdrängung des Fuselöls aus seiner Lösung im Weingeist gelang. Diese Versuche hatten Erfolg.

Ich erinnerte mich hierbei einer Bemerkung meines Freundes G. Bodländer, welcher gelegentlich beobachtet hatte, dass bei der Sättigung weingeistiger Flüssigkeiten mit Ammoniumsulfat sich zwei durch deutliche Menisceu getrennte Flüssigkeitsschichten absondern.

Bei der Verfolgung dieser Beobachtung fand ich, dass, wenn der Weingeist mehr als 30 bis 40procentig war, die obere Flüssigkeitsschicht meist weit grösser war als die untere, nach wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt war und sowohl Ammoniumsulfat, Wasser, Fuselöl, wie auch die Hauptmenge des Aethylalkohols enthielt.

Verdünnt man dagegen den fuselhaltigen Weingeist so, dass er nur etwa 25 pCt. Alkohol enthält, und schüttelt diesen Weingeist mit — möglichst wenig Ammoniumsulfat in einem Scheidetrichter, so beobachtet man, wie sich bei einem bestimmten Sättigungsgrade nach einigen Minuten auf der Flüssigkeitsoberfläche eine Schicht absetzt von anfangs nahezu reinem Fuselöl, welche sich aber alsbald bei weiterem Auflösen von Ammoniumsulfat mehr und mehr vergrössert unter Aufnahme von Aethylalkohol, Wasser und Salz. Diese Ausscheidung des Fuselöls in der oberen Schicht ist so bedeutend, dass bereits nach einmaligem Schütteln mit Ammoniumsulfat selbst bei 1 pCt. Fuselöl enthaltenen Lösungen nur noch $^1/_4$—$^1/_6$ der Gesammtmenge des Fuselöls mittelst des Capillarimeters oder Stalagmometers in dem in der unteren Schicht vorhandenen Weingeist nach stattgehabter Destillation nachzuweisen waren, während mehr als $^3/_4$—$^5/_6$ auf den kleinen Raum der oberen Schicht vertheilt waren.

Beim Abheben dieser oberen Schicht, Lösen in Wasser und Destilliren zeigte sich, dass es mir ohne Schwierigkeit gelungen war, die in der Flüssigkeit enthaltenen Fuselölmengen auf das 3fache zu concentriren und gleichzeitig den Aethylalkoholgehalt auf das Ebensovielfache zu verringern. Ich habe mich mit dieser Concentrirung begnügt, bemerke aber, dass es leicht gelingt, bei Verwendung eines feiner gearbeiteten Scheidetrichters als derjenige, welcher mir zu meinen Versuchen diente, oder grösserer Mengen von Flüssigkeit unter Anwendung einer Standflasche mit Tubulus oder eines Hebers einen noch geringeren Verlust, sowie grössere Concentrirungen zu erzielen.

Meine Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: In einem etwa 400 ccm fassenden, mit Hahn und Stöpsel versehenen Scheidetrichter wurden 300 ccm eines etwa 20 procentigen Weingeistes, welcher von mir mit bestimmten Mengen Fuselöl versetzt war, eingegossen, nachdem vorher eine zur Ausscheidung des Fuselöls hinreichende Menge reinen Ammoniumsulfats hineingethan war. (Für 300 ccm erwiesen sich 110—120 g des Salzes als hinreichend[1].)

[1]) Die Anwendung grösserer Mengen Salz ist nicht vortheilhaft (siehe Zeitschrift für physikalische Chemie 1, 509: Traube und Neuberg, Ueber Schichtenbildung in Gemischen von Alkohol, Wasser und Salzen.). Vielleicht ist es am vortheilhaftesten, gesättigte wässrige Salzlösungen mit entsprechend concentrirterem Sprit zu vermischen.

Es wurde nun so lange geschüttelt, bis sich an der Oberfläche 2 nach entgegengesetzten Seiten gekrümmte Menisceu zeigten; zwar tritt die Abscheidung des reinen Fuselöls schon etwas eher ein, wie man an dem allmählichen Aufhören der Schaumbildung beim Schütteln erkennen kann, aber es ist zweckmässig, erst dann absitzen zu lassen, wenn eben die 2 Menisceu sichtbar werden, da man es dann in der oberen Schicht mit einer Auflösung des Fuselöls in wenig Weingeist zu thun hat und hier beim Abheben der Verlust durch Verdunstung nicht so gross ist, als beim Abheben von reinem Fuselöl. Man muss das Schütteln von Zeit zu Zeit unterbrechen und durch 1—2 minutenlanges Stehen prüfen, wann die Absonderung der beiden Schichten sichtbar wird. Sobald die beiden Menisceu auftreten, lässt man den Trichter etwa 10—15 Minuten stehen und hebt ab, indem man jedoch, um Verluste durch Verdunstung zu vermeiden, den Stöpsel nur wenig lüftet. Die abgehobene untere Schicht, welche nur äusserst wenig nach Fuselöl riecht, wird in einem zweiten Trichter mit 2—3 Tropfen Aethylalkohol oder einigen Salzkrystallen versetzt und abermals die möglichst geringe obere Schicht abgehoben. Die abgehobenen oberen Schichten werden in Wasser gelöst, unter der zur Vermeidung von Verlusten durch Verdunstung nöthigen Vorsicht, und die Lösungen dann in einem Destillirkolben zu etwa $^2/_3$ überdestillirt. Das Destillat wurde zu 100 ccm aufgefüllt, mittelst der Westphal'schen Waage der Alkoholgehalt bestimmt, sodann mittelst des Stalagmometers die im Volumen V enthaltene Tropfenzahl festgestellt und diese Tropfenzahl verglichen mit derjenigen, welche

1) ein aus reinem Alkohol hergestellter und
2) mit bestimmten Mengen Fuselöl versetzter Weingeist von gleichem spec. Gewichte bei derselben Temperatur ergab.

Bei der Tropfenbildung ist nur zu beachten, dass die Bildungsfläche des Tropfens nicht fettig ist und möglichst horizontal steht, dass während der Loslösung des Tropfens keine plötzlichen Erschütterungen im Zimmer stattfinden und dass sich keine grössere Luftblase im Tropfen befindet — wie man sieht, alles leicht zu beachtende Maassregeln. Bei der Destillation selbst geht etwas Ammoniak mit über, namentlich wenn die Lösung im Destillirkolben zu concentrirt ist. Wie aber besondere Versuche ergeben haben, waren die Ammoniakmengen zu gering, als dass sie einen Fehler in der specifischen Gewichtsbestimmung herbeiführen konnten. Auf das Tropfengewicht üben sie keinen messbaren Einfluss aus.

In Folgendem veröffentliche ich die Ergebnisse meiner Versuche:

Versuch 1.

300 ccm 20procentigen Weingeists wurden mit 0.05 pCt. Maisfuselöl versetzt, 2 Mal mit Ammoniumsulfat geschüttelt und die abgehobene Flüssigkeit zu 100 ccm abdestillirt. Das spec. Gewicht dieser Lösung war 0.980 bei $\frac{15^0}{15^0}$ = 16.1 Vol. pCt.

Es wurden die im Volumen *V* meines Apparates enthaltenen Tropfenzahlen bestimmt: 1) von obiger Lösung; 2) einer Lösung von gleichem spec. Gewicht aus reinem Alkohol hergestellt; 3) einer Lösung von gleichem spec. Gewicht aus reinem Alkohol hergestellt und 0.15 pCt. Maisfuselöl enthaltend.

	Lösung mit $(NH_4)_2SO_4$ behandelt	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus reinem Alkohol	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus Alkohol + 0.15 pCt. Fuselöl
Tropfenzahl bei 17° C.	$106^1/_4$ $106^1/_4$	103 $103^1/_4$	107 107

Demnach gefunden anstatt 0.05 pCt. Fuselöl: 0.04 pCt.

Versuch 2a.

250 ccm 20procentigen Weingeists wurden mit 0.1 pCt. Kornfuselöl versetzt. Das aus der Behandlung mit Ammoniumsulfat hervorgehende Destillat, auf 100 ccm ausgefällt, hatte das spec. Gewicht 0.980 bei $\frac{15^0}{15^0}$. Es wurde gefunden:

	Lösung mit $(NH_4)_2SO_4$ behandelt	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus reinem Alkohol	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus Alkohol + 0.25 pCt. Fuselöl
Tropfenzahl bei 11° C.	$104^1/_4$ 104	100.0 100.2	105.6 105.7

Gefunden anstatt 0.10 pCt. Fuselöl: 0.07 pCt. Fuselöl.

Versuch 2b.

100 ccm 20procentigen Weingeists wurden mit 0.1 pCt. Kornfuselöl versetzt; sie ergaben 100 ccm Destillat vom spec. Gewicht 0.983 bei $\frac{15^0}{15^0}$.

	Lösung mit $(NH_4)_2SO_4$ behandelt	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus reinem Alkohol	Lösung von gleichem spec. Gewicht aus Alkohol + 0.7 pCt. Fuselöl
Tropfenzahl	105 105.2	94.5 94.5	109.8 109.8

Gefunden anstatt 0.10 pCt. Fuselöl: 0.07 pCt. Fuselöl.

Versuch 3.

300 ccm 20procentigen Weingeists, welche 0.2 pCt. Maisfuselöl enthielten, wurden mit Ammoniumsulfat behandelt. Destillat = 100 ccm spec. Gewicht $\frac{15^0}{15^0}$ = 0.979 = 17.1 Vol. pCt.

	Lösung mit $(NH_4)_2SO_4$ behandelt		Lösung von gleichem spec. Gewicht aus reinem Alkohol		Lösung von gleichem spec. Gewicht aus Alkohol + 0.6 pCt. Fuselöl	
Tropfenzahl	113.7	113.8	105.8	105.8	115	115.1

Gefunden anstatt 0.2 pCt. Fuselöl: 0.18 pCt. Fuselöl.

Versuch 4.

300 ccm 20procentigen Weingeists, 0.3 pCt. Kornfuselöl enthaltend, wurden mit Ammoniumsulfat ausgeschüttelt. Destillat 100 ccm spec. Gewicht $\frac{15^0}{15^0}$ = 0.978 pCt. = 17.6 Vol. pCt.

	Lösung mit $(HN_4)_2SO_4$ behandelt		Lösung von gleichem spec. Gewicht aus reinem Alkohol		Lösung von gleichem spec. Gewicht aus Alkohol + 0.9 pCt. Fuselöl	
Tropfenzahl	116.2	116	102.8	102.5	118.5	118.7

Gefunden anstatt 0.3 pCt. Fuselöl: 0.26 pCt. Fuselöl.

Indem ich hervorhebe, dass ich sämmtliche von mir ausgeführten Versuche veröffentlicht habe, glaube ich mit den erhaltenen Zahlen mich begnügen zu können.

Bei den zuerst angestellten Versuchen 2a und 2b hatte ich den Stöpsel vom Trichter während des Abhebens losgelöst, sodass sich wohl die etwas grösseren Verluste hier theilweise durch die Verdunstung erklären. Es ist kein Zweifel, dass man durch mehrfach wiederholtes vorsichtiges Abheben die Verluste noch weit geringer machen kann, doch wird für die Zwecke der Praxis ein 1 bis 2maliges Abheben vollauf genügen, indem man berücksichtigt, dass der so erhaltene Werth um 20 bis 25 pCt. zu klein ausfallen muss.

Bei der Untersuchung eines Branntweins wird man am zweckmässigsten denselben auf etwa 20 bis 25 pCt. verdünnen, das Fuselöl in der angegebenen Weise abscheiden, und das Destillat, welches je nachdem mit wenig reinem Alkohol oder Wasser auf 100 ccm aufgefüllt ist, mittelst einer den Apparaten beigefügten Verdünnungstabelle so verdünnen, dass sein spec. Gewicht das des 20 Vol. procentigen Weingeistes ist. Stellt man die Zimmertemperatur fest, so kann man unter Berücksichtigung der Temperaturcorrection[1]) mit

[1]) Der Einfluss der Temperatur auf die Capillaritätsconstante ist nur sehr gering, er beträgt nur etwa 0.1 Tropfen auf je 30 Tropfen für 1° C.

Hülfe der auf dem Apparate für reinen 20procentigen Weingeist für 20° C. verzeichneten Tropfenzahl leicht den Fuselgehalt ableiten.

So ausgeführt, dauert eine vollständige Branntweinuntersuchung incl. Destillation nicht länger als höchstens 1½ Stunde, während sie ohne die Abscheidung mit Ammoniumsulfat in etwa 15 Minuten zu bewirken ist.

Bemerkt sei noch, dass ebenso wie das Ammoniumsulfat, eine grössere Reihe anderer Salze und Basen die Schichtenbildung und Abscheidung des Fuselöls hervorbringen, von denen vielleicht das Natron, wie auch die Potasche der Anwendung des Ammoniumsulfats bei obiger Methode vorzuziehen sein dürfte, aber nur vielleicht, denn bestimmte Thatsachen schienen mir dafür zu sprechen, dass die Potasche wenigstens in den sämmtlichen Verunreinigungen des Rohsprits bestimmte Zersetzungen hervorruft, welche mit einer Verminderung der Capillaritätsconstante bez. Vergrösserung der Tropfenzahl verbunden waren. Die betreffenden Versuche waren aber noch nicht ausreichend.

Es handelt sich hier noch um einen wichtigen Punkt, welcher bei Aufstellung einer Fuselbestimmungsmethode nicht unberücksichtigt bleiben darf.

Bekanntlich finden sich in vielen Branntweinen gewisse Säureester und ätherische Oele, welche wohl zu unterscheiden sind von den Bestandtheilen des Fuselöls, und deren Vorhandensein nicht nur nicht als schädlich, sondern meist als die Güte des betreffenden alkoholischen Getränkes bedingend angesehen wird.

Sollte daher die von mir veröffentlichte Methode brauchbar sein, so durften die Ester und ätherischen Oele entweder die Tropfengrösse gar nicht beeinflussen, oder ihr Einfluss musste sich auf einfachem Wege eliminiren lassen.

Ich habe nun bereits in früheren Versuchen festgestellt (siehe Repert. anal. Chem. 1886, No. 42, pag. 562), durch Versetzen von weingeistigen Lösungen mit bestimmten Mengen verschiedener Ester, dass diese, wie ich voraussehen konnte, die Capillaritätsconstante etwa ebenso beeinflussen, wie gleiche Mengen Fuselöl, dass aber ihr Einfluss durch eine Destillation mit hinreichenden Mengen Natron oder Kali vollständig zerstört wurde, und zwar wurde bei gleichzeitigem Versetzen mit bestimmten Mengen Fuselöl nur der Einfluss der Ester auf die Capillaritätsconstante vernichtet. Versuche mit Cognac sowie mehreren über Wachholder u. s. w. destillirten Branntweinen führten mich zu gleichen Resultaten.

Dass die aus Körpern der aromatischen Reihe bestehenden, durch Kali nicht zerstörbaren ätherischen Oele die Capillaritätsconstante nicht beeinflussen würden, habe ich gleichfalls schon früher (siehe Repert. anal. Chem. 1886, No. 49, 659) mitgetheilt. Mir blieb daher

nur noch übrig, durch Untersuchung verschiedener an ätherischen Stoffen reicher Liqueure den Nachweis zu führen, dass thatsächlich die ätherischen Oele das Tropfengewicht nicht beeinflussen, und dass die das Tropfengewicht beeinflussenden Ester u. s. w. durch Kali vollständig zerstört wurden.

In folgendem veröffentliche ich die von mir ausgeführten Versuche:

Es wurden stets 100 ccm des Liqueurs mit und ohne Kali überdestillirt, und das Destillat mit Wasser derart verdünnt, dass das spec. Gewicht gleich war dem des reines 20procentigen Weingeistes. Der Rhum war 45 Volumenprocentig, der Vanilleliqueur 33procentig, der Ingwer 42procentig und der Gilkaliqueur 35.2procentig. Temperatur 18.5° C.

	ohne Kali destillirt Tropfenzahl	mit Kali destillirt Tropfenzahl	Reiner Weingeist 20 Vol.-pCt.	Weingeist von 20 Vol.-pCt. + 0.1 pCt. Fusel
Vanilleliqueur	111	111	111	113.1
Ingwerliqueur	111.8	111	—	—
Gilkaliqueur	112.2	111	—	—
Rhum	111.2	111	—	—

Man sieht, die Estermengen sind da, wo sie vorhanden, so gering, dass man dieselben kaum bei der Untersuchung der Branntweine zu berücksichtigen braucht; kann man anstatt des Ammoniumsulfats das Kali oder Kaliumcarbonat bei der Abscheidung des Fuselöls anwenden, so ist ihre Gegenwart ja ohnedies ausgeschlossen. Auf die ätherischen Oele braucht, wie aus obigen Versuchen hervorgeht, selbst bei den Liqueuren keine Rücksicht genommen zu werden.

Schliesslich wäre hier noch eine Frage zu besprechen, deren Entscheidung für die Untersuchung der Spritsorten von höchster Bedeutung ist.

Ueben die Producte des Vorlaufs auf das Tropfengewicht überhaupt einen Einfluss aus, wenn ja, wie gross ist ihr Einfluss im Verhältniss zu den Producten des Nachlaufs?

Ich habe bereits in früheren Arbeiten angedeutet, dass voraussichtlich die Vorlaufproducte auch einen erniedrigenden Einfluss auf das Tropfengewicht ausübten, der aber weit geringer sein würde als der Einfluss der Nachlaufproducte. Diese Vermuthungen finde ich vollauf bestätigt.

Der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Bendix, technischer Director der Eisenmann'schen Fabrik in Berlin, verdanke ich verschiedene Präparate aus genannter Fabrik, welche nach der vereinfachten stalagmometrischen Methode auf 20 pCt. verdünnt ohne Anwendung von Salz auf die Tropfenzahl untersucht wurde.

Es zeigte:

	Tropfenzahl		Im 100 procentigen Sprit waren enthalten an Unreinheiten als Fuselöl berechnet
1. Ein Primafeinsprit	163.8	163.8	— pCt.
2. Ein Secundasprit	164.2	164.3	0.1 »
3. Ein sogenannter Branntwein	164.9	164.7	0.2 »
4. Ein Vorlauf	165.0	165.1	0.25 »
5. Ein Nachlauf	199.0	199.0	ca. 10.0 »
6. Ein Rohsprit	165.5	165.5	0.35 »

Der betreffende Secundasprit war im Savalle destillirt ohne vorausgegangene Kohlenfiltration, während die als Branntwein bezeichnete Waare die Kohlenfiltration durchgemacht hatte, ohne nachherige Destillation im Savalle.

Die Differenz von 0.5 Tropfen beim Prima- und Secundasprit dürfte nicht auf Fehlerquellen zurückzuführen sein, zumal in 2 verschiedenen Versuchen unter erneuter Herstellung der Lösungen ganz dieselben Resultate erlangt wurden. Da sich jene Prima- und Secundawaaren nur um sehr weniges in ihrer Güte unterschieden, so ist es daher möglich, besonders wenn man die Abscheidung mittelst Salz zu Hülfe nimmt, selbst die geringsten Unreinheiten im Sprit zu erkennen.

Wie viel Vorlaufproducte in jenem untersuchten Vorlauf enthalten waren, wurde nicht näher bestimmt. Soviel aber steht fest, dass die Menge weitaus grösser sein musste als die berechneten 0.25 pCt., und gewiss nicht viel weniger als die Fuselölmenge im Nachlauf betrug. Es geht hieraus hervor, dass in einem Sprit, der gleichzeitig Vor- und Nachlauf enthält, der Einfluss der Vorlaufproducte auf die Tropfenzahl gegenüber den Producten des Nachlaufs zu vernachlässigen ist, dass aber in einem Sprit, der nur Vorlaufproducte enthält, die Tropfenzahl als quantitatives Maass der Vorlaufmenge dienen kann.

Wünschenswerth wäre es, dass auch für die Producte des Vorlaufs, namentlich die Aldehyde, ähnliche Tabellen über die Grösse der Beeinflussung des Tropfengewichts angestellt würden, wie dies von mir für die Fuselöle geschehen ist. Bemerkenswerth ist schliesslich der geringe Fuselölgehalt in obigem Rohsprit. Derselbe würde, auf die Concentration der Branntweine verdünnt, nur 0.1 pCt. Fuselöl ergeben. Es is dies gewiss zu beachten, wenn man eine Grenze der für den zu gestattenden Maximalfuselgehalt festsetzt.

Aus obigen Versuchen geht hervor, dass die von mir aufgestellte stalagmometrische Methode zur Bestimmung des Fuselöls für alle spirituösen Flüssigkeiten und Getränke anwendbar ist, und eine genaue

Bestimmung minimalster Mengen Fuselöls neben Aethern und ätherischen Oelen zulässt, und dass die Methode bei Abwesenheit von Fuselöl auch Schlüsse auf die Vorlaufmenge zu ziehen gestattet. Den Gebrauch des Capillarimeters empfehle ich zur Controle, oder auch dann, wenn es sich um eine grosse Anzahl von Untersuchungen handelt, da eine Steighöhenbeobachtung 1 bis 2 Minuten, eine Tropfenbeobachtung aber 4 bis 5 Minuten Zeit kostet. Doch, wie bereits erwähnt, erfordert der richtige Gebrauch des Capillarimeters mehr Uebung als derjenige des Stalagmometers. Ich selbst wende meist die vereinfachte stalagmometrische Methode an ohne voraufgehende Abscheidung durch Salz, und glaube, dass diese Methode bei einiger Uebung jedem ausreichend genaue Resultate ergiebt.

Die Stalagmometer (D. R. P. No. 39442) sind gleich wie die Capillarimeter nur zu beziehen durch C. Gerhardt, Marquart's Lager chemischer Utensilien in Bonn a. Rhein, in dessen eigener Glasbläserei die Apparate in den richtigen dimensionalen Verhältnissen sowie adjustirt auf das Vorzüglichste angefertigt werden.

Hannover, den 1. Juni 1887.

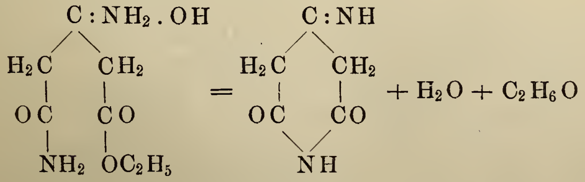
---

551. H. v. Pechmann: Zur Constitution des Glutazins.

[Aus dem chem. Labor. der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. October.)

Vor einiger Zeit[1]) wurde als Glutazin, $C_5H_6N_2O_2$, eine Substanz beschrieben, welche aus β-Oxyamidoglutaminsäureäther durch Austritt von Wasser und Alkohol entsteht und als das Phloramin der Pyridinreihe charakterisirt werden konnte. Obwohl die Entstehungsweise des Körpers, welche durch die Gleichung



veranschaulicht wurde, am nächsten dazu führt, denselben als Imid

---

[1]) H. N. Stokes und H. v. Pechmann, diese Berichte XIX, 2694.

der Imidoglutarsäure, als ein Imidodiketopiperidin aufzufassen; obwohl diese Anschauung auch in einigen Eigenschaften des Glutazins und seiner Monacetylverbindung, namentlich in der Beobachtung, dass beide Verbindungen nur Salze mit einem Metallatom bilden, eine Stütze findet, so erschien eine weitere Prüfung der angeführten Formel um so nothwendiger, als einerseits directe Beweise für die Natur der Seitenketten noch nicht vorliegen und andererseits die bei Oxypyridinen und dem Phlorglucin beobachteten Umlagerungen ähnliche Vorgänge auch hier in den Bereich der Wahrscheinlichkeit treten lassen.

Vor Allem sollte festgestellt werden, ob die stickstoffhaltige Seitenkette des Glutazins die Form einer Amido- oder einer Imidgruppe besitze. Zu diesem Zwecke untersuchte ich das Verhalten von Glutazin gegen salpetrige Säure.

Nitroderivate des Glutazins. Leitet man salpetrige Säure in eine wässerige, durch Einstellen in Wasser kühl gehaltene Lösung von Glutazin, welche zweckmässig mit Salz- oder Salpetersäure angesäuert wird, so wird das Gas unter lebhafter Wärmeentwicklung absorbirt; gleichzeitig bewirkt jede Blase die Abscheidung eines rothgelben Körpers, welcher indess nach kurzer Zeit wieder in Lösung geht. Setzt man das Einleiten lange genug fort und überlässt die schliesslich klar gewordene, gelbe Flüssigkeit sich selbst, so erhält man gelbe Blättchen oder Nadeln, welche in der Regel ein Gemenge verschiedener Producte darstellen, aus dem sich durch wiederholtes Umkrystallisiren zwei homogene Substanzen abscheiden lassen. Dieselben können keine Diazoverbindungen sein, da sie sich mit Salzsäure kochen lassen, ohne Stickstoff abzugeben; auch erscheinen sie nicht als Zersetzungsproducte von solchen, weil ihre Bildung ohne Stickstoffentwicklung stattfindet; ebensowenig lassen sie sich als Nitrosokörper auffassen, da sie weder die Liebermann'sche Reaction, noch beim Kochen mit Säuren Hydroxylamin gaben. Sie werden demnach als Nitroderivate des Glutazin anzusprechen sein.

Nitroglutazin, $C_5H_5(NO_2)N_2O_2$, orangegelbe Blättchen aus Wasser, zersetzen sich zwischen 170° und 180°, ohne zu schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	24.5	24.6 pCt.

Dinitroglutazin, $C_5H_4(NO_2)_2N_2O_2$, gelbe Blättchen aus Wasser, zersetzen sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	26.3	25.9 pCt.

Beide Körper gaben mit Essigsäure und Zinkstaub farblose Lösungen, welche sich an der Luft roth färben. Beim Erwärmen mit Alkalien entweicht Ammoniak, und es entstehen schwerlösliche Alkalisalze, welche in verfilzten, schwefelgelben Nadeln krystallisiren, beim

Erhitzen explodiren und sich wahrscheinlich von Nitroderivaten des Trioxypyridins ableiten.

Diese Beobachtungen führen zu dem Schlusse, dass im Glutazin eine Amidogruppe nicht angenommen werden kann. Derselbe wird durch folgende Ergebnisse bestätigt. Zu anderen Producten, zu *Nitrosaminen des Glutazins*, gelangt man nämlich, wenn man statt gasförmiger salpetriger Säure ein salpetrigsaures Salz auf schwach saure Glutazinlösungen einwirken lässt.

Nitronitrosamin, $C_5H_4(NO_2)(NO)N_2O_2$. 1 Theil Glutazin wurde in der zur Aufnahme gerade erforderlichen Menge verdünnter Natronlauge gelöst, 1 Theil Natriumnitrit dazu gegeben und durch Zusatz von Wasser auf 30 Gewichtstheile gebracht. Giesst man dieses Gemenge auf einmal in eine Mischung von 5 Theilen Eisessig und 30 Theilen Wasser, so erstarrt das Ganze in kürzester Zeit zu einem orangegelben Magma, welches nach einigen Augenblicken durch Grau in ein mattes Rothviolett übergeht. Nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen erhält man ebenso gefärbte Nadeln, welche sich durch Umkrystallisiren nicht entfärben lassen. Dieselben enthalten Krystallwasser und besitzen bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_5H_3NaN_4O_5$.

	Berechnet	Gefunden
C	27.0	27.25 pCt.
H	1.4	1.9 »
Na	10.4	9.9 »

Die Lösung dieses Salzes giebt mit den Salzen der alkalischen Erden und der Schwermetalle meist gelbe, schwerlösliche, krystallinische Niederschläge; am schönsten ist das Magnesiumsalz; mit Eisenchlorid entsteht eine grüne Färbung. Säuren fällen grüngelbe Nadeln. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird salpetrige Säure abgespalten und natürlich giebt die Verbindung auch die Liebermann'sche Reaction.

Dinitronitrosamin, $C_5H_3(NO_2)_2(NO)N_2O_2$. Wird das oben beschriebene Natriumsalz in essigsaurer Lösung unter Zusatz von überschüssigem Natriumnitrit erwärmt, so scheidet sich langsam ein schweres, meist zinnoberroth gefärbtes Krystallpulver ab, welches die Zusammensetzung $C_5H_2NaN_5O_7$ besitzt.

	Berechnet	Gefunden
N	26.2	26.3 pCt.
Na	8.7	8.7 »

Das Salz ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien. Seine Lösung giebt mit anderen Metallsalzen unlösliche gelbe Niederschläge. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium, so fällt das neutrale Kalksalz krystallinisch aus.

	Ber. für $C_5ca_3N_5O_7$	Gefunden
N	23.1	22.7 pCt.
Ca	19.9	30.5 »

Das rothe Natriumsalz entwickelt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren salpetrige Säure. Beide Verbindungen gaben mit Zink und Essigsäure dieselbe Reaction wie die oben angeführten Nitroderivate.

Aus den geschilderten Beobachtungen geht zur Genüge hervor, dass die zuletzt beschriebenen Substanzen Nitrosamine sind, und dass im Glutazin demnach keine Amido-, wohl aber eine durch salpetrige Säure angreifbare Imidogruppe angenommen werden muss. Da Versuche mit dem Succinimid ergeben haben, dass eine zwischen zwei mit Sauerstoff beladenen Kohlenstoffatomen befindliche Imidogruppe sich völlig indifferent gegen salpetrige Säure verhält, so kann die zum Nitrosamin führende Imidgruppe des Glutazins sich nicht im Pyridinring, sondern nur in der Seitenkette befinden. Da die angestellten Versuche lediglich die Erforschung der Natur der stickstoffhaltigen Seitenkette des Glutazins bezweckten, so wurde von einer eingehenderen Untersuchung der beschriebenen Producte Umgang genommen.

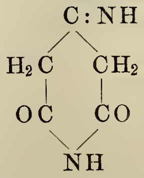
Glutazin und Benzoylchlorid.

Glutazin wurde 2—3 Stunden auf dem Wasserbad mit überschüssigem Benzoylchlorid erhitzt. Das braune Reactionsproduct wurde mit Wasser und Soda gewaschen und mehrmals aus kochender Essigsäure umkrystallisirt. Das so gewonnene, aus glänzenden, etwas bräunlichen Blättchen bestehende Krystallpulver ist Dibenzoylglutazin, wie aus einer Stickstoffbestimmung hervorgeht.

	Berechnet für $C_5H_4N_2(C_7H_5O)_2O_2$	Gefunden
N	8.4	8.2 pCt.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; sie ist ferner unlöslich in Alkalien. Schmp. 215—216°.

Im Glutazin sind demnach nur zwei durch Säureradicale vertretbare Wasserstoffatome vorhanden; da diese zweifellos Imidwasserstoffe sind, so folgt daraus die Abwesenheit von Hydroxylgruppen. Das Verhalten des Glutazins findet daher in der Formel



den besten Ausdruck. In diesem Sinne dürften auch die diese Berichte XIX, 2717 gegebenen Formeln eine Abänderung erfahren müssen.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. M. Philip unterstützt worden, wofür ich demselben bestens danke.

552. Otto N. Witt: Zur Kenntniss des Azophenins.

(Eingegangen am 13. October.)

Im Ferienhefte dieser Berichte haben die HH. Otto Fischer und E. Hepp eine interessante Arbeit über »Azophenine und Induline« veröffentlicht, in welcher sie den Nachweis führen, dass beim Erhitzen von *p*-Chlornitrosodiphenylamin mit salzsaurem Diphenylamin sich ein gechlortes Azophenin bildet, woraus sie mit Recht schliessen, dass auch bei der von ihnen beobachteten Bildung des typischen Azophenins aus Anilin und Nitrosodiphenylamin[1]) sich dieses letztere an der Reaction betheiligt. Dagegen scheint mir die Beobachtung der HHrn. Fischer und Hepp nicht, wie diese Forscher schliessen, ein Beweis dafür zu sein, dass meine früher[2]) über die Azopheninbildung geäusserten Ansichten »nicht stichhaltig« seien. Der von den HHrn. Fischer und Hepp geführte Beweis ist zulässig für den speciellen von ihnen untersuchten Fall; dagegen sind die von mir beschriebenen Bildungsweisen des Azophenins aus Nitrosodimethylanilin und Nitrosodiäthylanilin, welche von den HHrn. Fischer und Hepp bestätigt und durch analoge Bildungsweisen ergänzt werden, ebenso beweiskräftig für meine Ansicht, dass bei diesen Bildungsweisen sich der Nitrosokörper einfach wie ein Oxydationsmittel verhält und das Azophenin lediglich dem Anilin seine Entstehung verdankt. Noch weniger zulässig erscheint mir der weitere, von den HHrn. Fischer und Hepp aus ihren Versuchen gezogene Schluss, dass bei der Bildung des Azophenins aus Nitrosophenol »die ursprüngliche Ansicht von Kimmich aufrecht erhalten werden muss« und »für das Nitrosophenol die Antheilnahme am Azopheninprocess ziemlich wahrscheinlich scheint«. Da bei diesem Verfahren das Nitrosophenol in Form seines Reductionsproductes, Amidophenol, leicht aufzufinden ist, so wüsste ich nicht, wie dasselbe ausserdem auch noch in das Azophenin eintreten sollte.

Was nun die von den HHrn. Fischer und Hepp für das Azophenin aufgestellte Constitutionsformel anbelangt, so genügen zwei Thatsachen zu ihrer Widerlegung:

1. Liefert das Azophenin kein Acetylderivat beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

2. Liefert es bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure beträchtliche Mengen von Anilin.

---

[1]) Welche offenbar zusammenfällt mit der Reaction, welche mir zuerst das Azophenin lieferte. Siehe diese Berichte X, 1309.

[2]) Diese Berichte XX, 1538.

Beide Reactionen stehen mit der Fischer-Hepp'schen Formel in directem Widerspruch.

Unter diesen Umständen halte ich meine bereits früher geäusserte Ansicht, dass das Azophenin wenigstens einmal die Gruppe

$$C_6H_5 . N : N$$

enthält und daher zu den Azokörpern zu rechnen ist, vollkommen aufrecht.

Westend bei Berlin, im October 1887.

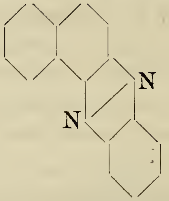
---

553. Ph. Brunner und Otto N. Witt: Ueber einige Derivate des Naphtophenazins.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 13. October.)

Von den Substitutionsproducten der Azine sind einige Amido-, Oxy- und Sulfoderivate auf dem Wege der Synthese aus substituirten Componenten erhalten worden. Dagegen ist das Verhalten der Azine bei der directen Substitution bis jetzt kaum untersucht worden. Bei der Leichtigkeit, mit der jetzt ein typisches Glied dieser Körperklasse, das Naphtophenazin



durch Zersetzung der entsprechenden Azokörper mittelst Säuren[1]) dargestellt werden kann, erschien es angezeigt, das Wesen der directen Substitution bei dieser Körperklasse etwas einlässlicher zu untersuchen. Bei dieser Untersuchung hat sich ergeben, dass die Azine sich substituirenden Agentien gegenüber im Allgemeinen so verhalten wie tertiäre Amine. Die substituirenden Gruppen treten direct in den aromatischen Kohlenstoffkern des Azins. Der Stickstoff verhält sich inert und hat keine andere Wirkung als die, die Substitution zu erschweren und zu verlangsamen und zu einem weniger glatten Process

---

[1]) Otto N. Witt, diese Berichte XX, 571.

zu machen, als wir ihn bei den Kohlenwasserstoffen zu sehen gewohnt sind.

Wir haben das Naphtophenazin sulfirt und die Sulfogruppe nach bekannten Methoden durch Hydroxyl, Cyan und Carboxyl ersetzt; wir haben es nitrirt und die Nitro- zur Amidogruppe reducirt; wir haben dasselbe endlich bromirt und ein entsprechendes Bromderivat erhalten. Durch äussere Umstände veranlasst, erlauben wir uns, unsere Versuche, soweit dieselben abgeschlossen sind, zur Kenntniss der Gesellschaft zu bringen, indem wir uns gleichzeitig vorbehalten, in einer zweiten Mittheilung das Thema zum erschöpfenden Abschluss zu führen.

Naphtophenazinmonosulfosäure.

Dieser Körper entsteht, wenn man destillirtes und zu feinem Pulver zerriebenes Naphtophenazin in der zehnfachen Menge 35 procentiger rauchender Schwefelsäure auflöst und die Lösung in einem mit Capillarrohr verschlossenen Kolben etwa 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Die Farbe der Lösung verändert sich dabei aus tiefem Roth in dunkles Orange.

Die in Wasser eingetragene Lösung liefert eine klare orangerothe Flüssigkeit, aus der sich bei längerem Stehen allmählich orangerothe Nadeln der neuen Sulfosäure abscheiden, welche sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen. Auch in Alkohol ist die Säure löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt über 290°. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit tief orangebrauner Farbe, welche beim Verdünnen orangegelb wird. Die wässrige Lösung der Säure wird auf Zusatz von Ammoniak und Alkalien citronengelb. Ein Ueberschuss der letzteren bewirkt die Fällung der entsprechenden Alkalisalze. Die ammoniakalische Lösung giebt auf Zusatz von Chlormagnesium, Chlorcalcium und Chlorbaryum citronengelbe Fällungen der entsprechenden Metallsalze.

Zur Analyse wurde das Natriumsalz verwendet, welches, aus der wässrigen Lösung der rohen Säure durch Aetznatron gefällt, durch wiederholte Krystallisation aus Wasser gereinigt und durch längeres Stehen im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet wurden. Dieses Salz verlor bei 120° eine, zwei Molekülen Krystallwasser entsprechende Gewichtsmenge.

Ber. für $C_{16}H_9N_2SO_3Na + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	9.78	9.32 pCt.

Die bei 120° getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse Werthe, welche zur Formel des Natriumsalzes einer Monosulfosäure des Naphtophenazins stimmen.

Ber. für $C_{16}H_9N_2SO_3Na$		Gefunden
C	57.83	57.77 pCt.
H	2.71	3.14 »
N	8.43	8.29 »
SO_3	24.10	24.15 »
Na	6.93	6.65 »
	100.00.	

Eurhodol aus der Sulfosäure.

Obgleich die Ueberführbarkeit der Azinsulfosäuren in die zugehörigen Eurhodole durch die Kalischmelze bereits früher von dem Einen von uns[1]) nachgewiesen worden ist, so haben wir doch den Versuch auch mit unserer neuen Sulfosäure qualitativ wiederholt, um zu constatiren, ob das erhaltene Eurhodol vielleicht in seinen Eigenschaften dem durch Zersetzung des typischen Eurhodins erhaltenen Eurhodol ähnlich ist. Dies ist nicht der Fall, was darauf schliessen lässt, dass die Sulfogruppe in einer anderen Stellung in das Naphtophenazin eingreift, als die Amidogruppe des Eurhodins in das Tolunaphtazin.

Die Kalischmelze verläuft bei unserer neuen Sulfosäure nicht sehr glatt. Vorsichtig erhitzt, färbt sich die Schmelze zuerst braunroth, später schwarz violett. Aus der wässrigen Lösung der Schmelze fällt Essigsäure das neue Eurhodol als gelbe Flocken, welche in Salzsäure mit rother, in concentrirter Schwefelsäure mit schwarzgrüner beim Verdünnen rothwerdender Färbung sich lösen. Einen Körper von gleichen Reactionen haben wir später bei der Zersetzung des durch Reduction des Nitronaphtophenazins entstehenden Eurhodins mit salpetriger Säure erhalten.

Naphtophenazincyanür.

Dieser Körper entsteht, wenn man das wohl getrocknete Natriumsalz der beschriebenen Sulfosäure mit Cyankalium oder entwässertem Ferridcyankalium gemischt der trockenen Destillation aus kleinen Glasretörtchen unterwirft. Die Ausbeute ist unter allen Umständen schlecht und beträgt im besten Falle 20 pCt. der Theorie. Das Destillat ist ein blassgelber Körper, welcher am besten durch mehrfache Krystallisation aus Steinkohlentheercumol und Abwaschen der abgesogenen Krystalle mit Benzol und Aether analysenrein erhalten wird. Sein Schmelzpunkt liegt bei 236—237°. Bei der Elementaranalyse liefert es die erwarteten Zahlen.

[1]) Otto N. Witt, Diese Berichte XIX, 2791.

Ber. für $C_{16}H_9N_2 . CN$		Gefunden
C	80.00	79.85 pCt.
H	3.53	3.90 »
N	16.47	16.22 »
	100.00	

Das Cyanür ist, ebenso wie das Naphtophenazin selbst, eine Base. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe, welche beim Verdünnen durch Orange in Gelb übergeht.

Naphtophenazincarbonsäure.

Bei der Ueberführung des Cyanürs in die zugehörige Carbonsäure stiessen wir auf unerwartete Schwierigkeiten. Anstatt glatt in die Carboxylgruppe sich zu verwandeln, tritt die Cyanürgruppe gern als solche unter Rückbildung des Naphtophenazins aus. Bei der immerhin schwierigen Beschaffung des Cyanürs ist es uns nicht möglich gewesen, die Entstehung einer Carbonsäure aus demselben anders als qualitativ nachzuweisen.

Die Verseifung wurde sowohl durch Salzsäure unter Druck als auch durch Alkali versucht. Die erste Methode spaltet das Cyanür glatt in Naphtophenazin und Ameisensäure. Das zurückgebildete Azin wurde durch sein Verhalten zu Schwefelsäure, seinen Schmelzpunkt (141°) sowie durch eine Stickstoffbestimmung identificirt.

Ber. für $C_{16}H_{10}N_2$		Gefunden
N	12.17	12.65 pCt.

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali wurde eine Reaction erst beim Erhitzen im Druckrohr auf 220—230° beobachtet. Auch hier wird ein Theil des Cyanürs vollkommen gespalten, ein andrer aber unter Entstehung der Carbonsäure normal verseift. Das Kaliumsalz der neuen Säure scheidet sich als gelbe Masse ab, aus deren wässriger Lösung Säuren die Carbonsäure gelatinös ausfällen. Die Säure ist in viel Wasser löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln aus. Diese sind in Ammoniak und Alkalien mit gelber Farbe löslich. Das Calcium- und Baryumsalz sind schwerlösliche Niederschläge. Die freie Säure ist in den meisten Lösungsmitteln ziemlich schwerlöslich. Ihr Schmelzpunkt scheint über der Thermometergrenze zu liegen. Ihre Lösung in Schwefelsäure ist tiefroth und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb.

Ueber das Brom- und Nitronaphtophenazin, sowie über das durch Reduction desselben erhaltene neue Eurhodin werden wir in einer folgenden Mittheilung berichten.

Berlin, im September 1887. Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.

554. Karl Zulkowsky: Eine Mineralmühle.

(Eingegangen am 1. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Zerkleinerung der zur Analyse bestimmten Mineralien gehört vielfach zu den zeitraubendsten und unbequemsten Arbeiten des Analytikers, von deren sorgfältiger Ausführung nicht selten das Gelingen der chemischen Untersuchung abhängt.

In den Porzellan- und Steingutfabriken werden Mahlvorrichtungen so vollkommener Art benutzt, dass es ohne Schwierigkeit gelingt, Quarz, Feldspath, Kalk u. dergl. bis zur Feinheit des Mehls zu zerkleinern und es lag der Gedanke nahe, diese oder ähnliche Maschinen im verkleinerten Maassstabe für analytische Zwecke zu verwenden.

Ich habe mich seit längerer Zeit, mit der Idee befasst die lästige und oft schwer auszuführende Handarbeit des Zerreibens harter Mineralien durch Maschinenarbeit zu ersetzen; allein es mangelte bis zur jüngsten Zeit an einem geeigneten Motor. Die Betriebskraft eines Gasmotors kleinster Grösse ist noch immer viel zu gross; ganz abgesehen davon, dass die Anschaffungskosten desselben ziemlich hoch sind.

Gelegentlich einer Studienreise, welche ich mit meinen Schülern nach Deutschland unternommen, sah ich im Laboratorium des Vereins der Spiritusfabrikanten zu Berlin eine Märker'sche Mühle [1]) zum Zerkleinern stärkehaltiger Rohstoffe, Futterkräuter, u. dergl., welche von einem winzigen Wassermotor in Betrieb gesetzt wurde. Die Maschinenfabrik Möller & Blum in Berlin (Zimmerstrasse 88) erzeugt derlei Motoren zum Betriebe von Nähmaschinen aller Systeme, sowie für allerlei Arbeitsvorrichtungen in ganz vorzüglicher Ausführung und in denselben hatte ich endlich Dasjenige gefunden, was mir zur Verwirklichung meines Projektes fehlte.

Nach einigen Vorversuchen schritt ich zur Construction einer Mühle, deren Einrichtung der Nassmühle der Porzellanfabriken nachgebildet ist. Die erste Ausführung ergab manche Mängel und machte mehrfache Verbesserungen nöthig, bis es mir endlich gelang, eine, allen Anforderungen entsprechende Maschine herzustellen. Die wesentliche Einrichtung ergiebt sich aus nebenstehender Zeichnung, welche einen Grund- und Aufriss derselben enthält. Darin bedeutet:

A eine Grundplatte mit 2 Einschubleisten *l*, *l*.

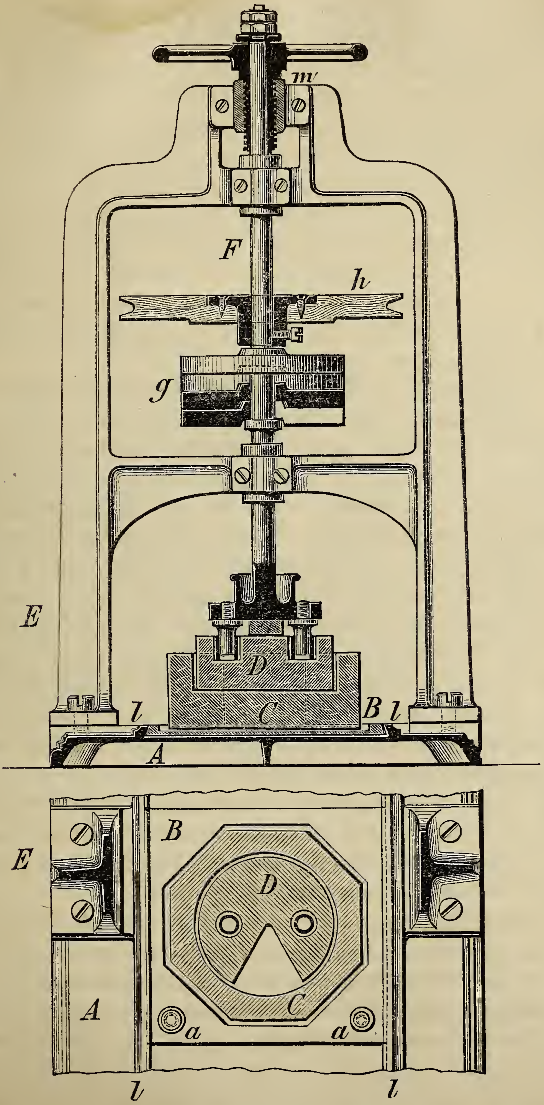
B eine Messingplatte, welche sich aus- und einschieben und mit 2 Flügelschrauben *a*, *a* festhalten lässt.

C der Bodenstein, welcher auf der Messingplatte *B* befestigt ist. Er hat Schalenform und ist aus Achat angefertigt.

---

[1]) Nach dem Prinzip einer Bogardusmühle eingerichtet.

D der Laufer, ebenfalls aus Achat bestehend, welcher mit 2 ausgebüchsten Vertiefungen versehen ist, in welche der Treiber der Mühlachse ziemlich lose eingreift. Damit das Mahlgut zwischen die



Steine gelangen könne, ist der Laufer mit einem sectorförmigen Ausschnitte versehen; ausserdem ist die rechtsgelegene Unterkante dieses Ausschnittes stark abgerundet. Weil nun die abgerundete Kante

rechts gelegen ist, muss der Laufer von links nach rechts, d. h. wie der Zeiger einer Uhr bewegt werden. Der Durchmesser des Laufers beträgt 1 dcm.

E ein Ständer mit einer in halber Höhe angebrachten Rippe, an welcher die beiden Halslager der Mühlachse angebracht sind.

F die Mühlachse, welche an dem unteren Ende den mit dem Laufer in Verbindung zu bringenden Treiber und einen Napf enthält, welch' Letzterer das herabrinnende Schmieröl aufzuhalten hat. An der Mühlachse befinden sich bei *g* 4 geschlitzte, abnehmbare Plattengewichte um den Druck zu regeln, ferner bei *h* eine mit einer Nabe versehene, hölzerne und verstellbare Schnurscheibe für den Antrieb.

Der obere Theil der Mühlachse trägt ein Handrad, dessen Nabe mit flachem Gewinde versehen ist und durch ein angeschraubtes Mutterstück *m* hindurchgeht. Beim Drehen dieses Rades verschiebt sich die Mühlachse und kann demnach mit dem Laufer in oder ausser Verbindung gebracht werden.

Der Wassermotor ist rechts oder links von der Mühle und zwar so hoch aufzustellen, dass seine auf horizontaler Welle befestigte Schnurscheibe die Ebene der hölzernen Schnurscheibe der Mühle berühren würde. Bezüglich der weiteren Aufstellung gelten die bekannten Regeln für den Riemenbetrieb und es wird nöthigenfalls der Rath eines Maschinentechnikers einzuholen sein, weil bei unrichtiger Lage die geschränkte Lederschnur sehr leicht herabfällt. Der Motor besitzt 2 Schnurscheiben, von denen nur die kleinere benutzt werden darf.

Zum Betriebe genügt ein Wasserdruck von 2—3 Atmosphären. Die Zu- und Ableitung des Wassers geschieht durch Gummidruckschläuche, die auf 5 Atmosphären Druck geprüft sind, von denen der eine (der Druckschlauch) von dem Hahne der Wasserleitung nach dem Anschlussstutzen des Motors geführt wird, während der andere (der Abgussschlauch) von dem anderen Anschlussstutzen des Motors in den Abguss der Wasserleitung z. B. einem aus der Wand herausragendem, genügend weitem Bleirohre gelegt wird. In dasselbe lässt man durch einen dünnen Kautschukschlauch auch das in das Schlaberbecken des Motors sickernde Wasser einfliessen.

Die Installation kann von den bei Hochdruck-Wasserleitungen bediensteten Monteuren ohne Schwierigkeit besorgt werden.

Das Gewicht der Mühle beträgt 22 Kilogramme und ist so gross, dass ein Anschrauben derselben auf einer Tischplatte unnöthig erscheint. Die Höhe derselben beträgt 52 cm.

Gebrauch der Mühle.

Bevor die Mühle in Gebrauch gesetzt wird, müssen die Steine zuerst auf einander geschliffen werden, weil sie vom Steinschleifer niemals so genau ausgeführt werden, dass deren Mahlflächen voll-

kommen eben wären. Deshalb beschickt man die Mühle mit ungefähr 10 Gramm feinem Schmirgel und etwas Wasser und lässt sie so lange laufen, bis der Schmirgel so fein geworden, dass er die Steine nicht mehr angreift, was man an dem Verschwinden des Geräusches leicht erkennt. Dann wird der Schmirgelbrei entfernt und diese Arbeit so lange wiederholt bis die Mahlflächen in ihrer Gänze neu angeschliffen sind, was 1—2 Tage dauern kann.

Diese Mahlflächen können nie vollkommen eben sein, sondern sie stellen eigentlich Kegelflächen dar, weil die von der Axe weiter entfernten Theile mehr arbeiten, also auch mehr angegriffen werden. Deshalb ist eine genaue Centrirung der Steine und damit eine genaue Ausführung jener Theile, durch welche dieselbe erzielt werden soll, unerlässlich.

Hat man in dieser Weise die Mühle vorgerichtet, so stellt sich deren Gebrauch folgendermaassen dar:

Das zu zerkleinernde Mineral wird mittelst eines Mörsers so weit zerstampft, dass die Körner gewöhnliche Sandgrösse zeigen. Dieses grobe Pulver wird in einer Menge bis zu 10 g in den Ausschnitt des Laufers geschüttet, die Mühlachse durch Drehen des Handrades etwa 1 cm hoch emporgehoben. Obwohl der Treiber in den Oeffnungen des Laufers nur lose steckt, so wird Letzterer ohne Beihülfe der Hand mitgenommen, also ebenfalls gehoben. Nun dreht man den Laufer mit der Achse so weit, dass das eingeschüttete Pulver unter denselben zu liegen kömmt, lässt die Mühlachse herabgehen und setzt nunmehr den Motor in Gang. Im Anfange wird man nur 1—2 Plattengewichte aufzusetzen haben; erst gegen das Ende kann man die Achse mit allen 4 Gewichten beschweren.

Jede 10 Minuten wird die Mühle zum Stillstand gebracht und der gehobene Laufer wie das erste Mal verdreht, damit das in dem sectorförmigen Ausschnitte befindliche Pulver um so sicherer zwischen die Mahlflächen gelange. Auch ist es gut, jede 20 Minuten den Laufer ganz abzuheben, den Bodenstein zur Seite zu schieben und das allenfalls an den Seitenwänden hängende Pulver mit einem Pinsel abzukehren und mit dem übrigen zu vermischen.

Auf diese Weise ist es mir gelungen, 10 g Braunstein in 1 Stunde so fein zu mahlen, dass er sich in Oxalsäure und Schwefelsäure sofort löste ohne eine Spur eines Rückstandes zu hinterlassen. Hartmanganerz, Thoneisenstein und Mineralien ähnlicher Beschaffenheit können in Mengen von 10 g in 1 Stunde in ein unfühlbares Pulver verwandelt werden, das sich zwischen den Fingern wie eine Salbe schmieren lässt.

Nur der Chromeisenstein lieferte kein so befriedigendes Ergebniss, weil beim Trockenmahlen niemals eine innige Vermischung stattfindet und manche Theilchen nicht so lange und nicht in gleicher Weise dem

Mahlprocesse ausgesetzt werden. Setzt man jedoch dem in der Mühle befindlichen Pulver so viel Wasser zu, dass es damit einen dünnen Brei liefert, so kann man in 1 Stunde 10 g Chromeisenstein so fein erhalten, dass sich derselbe ohne Rückstand nach irgend welcher Methode vollständig aufschliessen lässt.

Das Nassmahlen wäre dem Trockenmahlen jedenfalls vorzuziehen, weil man die Mahlzeit auf $1/2$ bis $1/3$ herabmindern kann, indem eine bessere Vermischung des Pulvers während des Mahlens erfolgt. Ausserdem sinken die gröberen Theilchen rascher zu Boden und gelangen um so sicherer zwischen die Mahlsteine.

Eine Verstellung des Laufers wie beim Trockenmahlen und eine Vermischung des Mahlgutes ist hier überflüssig, trotzdem wird es gut sein, den Mahlprocess 2—3 Mal zu unterbrechen und den an den Wänden haftenden Brei mit der Spritzflasche in den Hohlraum des Bodensteins abzuspritzen um zu verhindern, dass ein gröberes Körnchen oben haften bleibe und der Zerkleinerung entgehe.

Bei solchen Mineralien, wo die Gegenwart des Wassers nachtheilig sein könnte, müsste nur das Trockenmahlen angewendet werden; es wäre denn, dass man anstatt des Wassers absoluten Alkohol oder einen ziemlich flüchtigen Kohlenwasserstoff verwenden wollte.

Um über die zweckmässigste Form der Mühlsteine in's Reine zu kommen, hatte ich anfänglich solche aus einem billigeren Material, nämlich aus Syenit, anfertigen lassen. Der Syenit ist für die meisten Fälle zu weich und es wurden die Mahlflächen rauh, weil die weicheren Theilchen stärker abgenutzt werden. Mit solchen rauh gewordenen Steinen konnte ich jedoch Spiegeleisen zu Mehl mahlen, während dies mit den glatten Achatsteinen nicht möglich ist. Man müsste für diesen besonderen Zweck die Mahlflächen durch Aetzen rauh machen, damit die Steine das Mahlgut erfassen können.

Für solche Laboratorien, in welchen sehr häufig Mineralanalysen auszuführen sind, ist diese Mineralmühle eine wahre Wohlthat und auch dann zu empfehlen, wenn keine Hochdruck-Wasserleitung, kein Dampf- oder Gasmotor zu Gebote stehen. Mit den gewöhnlichen Achatreibschalen braucht man 10 Mal so viel Zeit, denn die hierbei erforderliche Kraft wird in höchst unzweckmässiger Weise ausgenützt, weshalb ich diese Mühle auch für Handbetrieb einrichten liess.

Die Anfertigung dieser Mineralmühle habe ich der Maschinen-Fabrik G. Wallauschek & Badjura in Brünn übertragen und wird dieselbe von dieser Firma in äusserst solider und eleganter Ausführung in dreierlei Combinationen geliefert:

I. Mühle mit Achatschüssel und Achatstein, Wassermotor nebst 5 m Gummischlauch (für Hochdruckwasserleitungen) Antriebschnur und Emballage . . . . 180 fl. ö. W.

II. Dieselbe für Handbetrieb, demnach mit besonderem Handrad, Gestell, Schnur und Emballage . . . . 160 fl. ö. W.

III Mühle allein, um vor einem vorhandenen Motor betrieben zu werden . . . . 130 fl. ö. W.

Die Laboratorien Deutschlands werden vielleicht besser thun, nur die Mühle zu bestellen und den Wassermotor sammt Schlauch von der Maschinenfabrik Möller & Blum in Berlin (Zimmerstrasse 88) zu beziehen; und zwar denjenigen, welchen diese Firma als Wheeler-& Wilson-Motor bezeichnet. Es werden sich die Anschaffungskosten durch den Wegfall des Zolls und sonstiger Spesen etwas geringer stellen.

Chemisch-technologisches Laboratorium der K. K. deutschen technischen Hochschule in Prag.

---

555. P. Rischbieth: Zur Kenntniss der Isonitrosovaleriansäure und des γ-Valerooximidolactons.

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit der Untersuchungen V. Meyer's und seiner Schüler über die Isonitrosoverbindungen hat Ad. Müller[1]) unter anderen auch die von der Lävulinsäure sich ableitende γ-Isonitrosovaleriansäure durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Lävulinsäure erhalten und des Näheren beschrieben. Ich habe vor einiger Zeit, da ich mich im Besitze grösserer Mengen Lävulinsäure befand[2]), das Studium jener Säure wieder aufgenommen und besonders ihr Verhalten gegen wasserentziehende Mittel ins Auge gefasst, da ein Versuch zeigte, dass jene Säure sich in concentrirter Schwefelsäure klar und ohne weitgehende Zersetzung auflöste. — Man durfte vielleicht hoffen, auf diesem Wege zu einem lactonähnlichen inneren Anhydride der Zusammensetzung $C_5H_9NO_3 - H_2O = C_5H_7NO_2$ oder wohl gar zu einem basischen Körper der Formel $C_5H_9NO_3 - 2H_2O = C_5H_5NO$ zu gelangen.

Erstere Annahme hat sich bestätigt, die letztere bisher noch nicht.

Zum Zwecke der Darstellung der Isonitrosovaleriansäure habe ich das Verfahren Müller's durch das gleich zu beschreibende ein-

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1618.

[2]) Diese Berichte XX, 1773.

fachere ersetzt, welches in wenigen Stunden jede beliebige Menge der Säure zu gewinnen erlaubt.

50 g salzsaures Hydroxylamin werden in der berechneten Menge Lävulinsäure (83 g) in gelinder Wärme unter Zusatz von etwas Wasser in einem kleinen Kolben gelöst. Zu dieser Lösung bringt man die auf das Chlor des salzsauren Hydroxylamins berechnete Menge kohlensauren Natriums (38 g) in möglichst wenig heissem Wasser gelöst hinzu und kühlt nun ab. Fast momentan wird der ganze Kolbeninhalt fest durch die Ausscheidung der freien Isonitrososäure, durch etwas Kochsalz verunreinigt. Man saugt scharf ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser nach und krystallisirt aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle um. Die Säure krystallisirt nun in dicken, centimeterlangen, strahlig gruppirten Säulen mit den Eigenschaften der von Müller beschriebenen Säure. Sie ist analysenrein, obgleich Silberlösung noch eine Spur Kochsalz anzeigt, das durch nochmaliges Umkrystalliren entfernt werden kann.

Die Ausbeute beträgt gegen 90 pCt. der berechneten; man erhält etwa ebenso viel Isonitrososäure, wie man Lävulinsäure angewandt hat.

Gegenüber der Einwirkung von Mineralsäuren ist das Verhalten der Isonitrosovaleriansäure je nach Concentration und Temperatur ein verschiedenes. Nach Müller wird die Säure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure glatt in Hydroxylamin und Lävulinsäure zurückverwandelt. Leitet man dagegen gasförmige Salzsäure auf die Isonitrososäure, so schmilzt sie und absorbirt erhebliche Mengen derselben. Beim Erwärmen tritt plötzlich Reaction ein, es entweicht ein Gas, das man auffangen und als Stickstoff nachweisen kann. Der Rückstand ist schwarz und halb verkohlt.

Aehnlich verläuft die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Säure im Vacuum.

6 g Säure mit 10 g Schwefelsäure im Oelbade auf etwa 150° erhitzt, wirken unter starker Wärmeentwickelung lebhaft auf einander ein. Es entweicht in grosser Menge ein Gas, während der Hals der Retorte sich mit einer weissen Krystallisation bedeckt. Die Analyse dieses Sublimates gab für Bernsteinsäure passende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6O_4$
C	41.12	40.68 pCt.
H	5.31	5.08 »

Das geringe Plus an Kohlenstoff dürfte auf die Gegenwart von etwas Bernsteinsäureanhydrid zurückzuführen sein, das ja bei der Destillation von Bernsteinsäure in geringer Menge entsteht.

Die Reaction in der Retorte wird durch das plötzliche Entweichen des Stickstoffs fast explosionsartig, wenn man gleiche Mengen Isonitrososäure und Schwefelsäure im Vacuum erhitzt.

Noch anders verhält sich die Isonitrosovaleriansäure, wenn man sie mit einer grösseren Menge Schwefelsäure mehrere Stunden bei 100° oder etwas darüber stehen lässt. So gelingt es nämlich, wenn auch mit schlechter Ausbeute, ihr ein Molekül Wasser zu entziehen und ein inneres Anhydrid zu erhalten, das ich wegen seiner Analogie in Constitution und Eigenschaften mit den Lactonen als Oximidolacton, in diesem Falle also als γ-Valerooximidolacton bezeichnen möchte. Innere Anhydridbildungen zwischen dem Hydroxyl der Oximidogruppe und dem Carboxyl sind meines Wissens noch nicht beobachtet worden und dürften wegen der — wenigstens in diesem speciellen Falle vorhandenen — Beständigkeit des entstehenden stickstoffhaltigen Lactonringes ein gewisses Interesse besitzen.

Die Darstellung, die zu einer zufriedenstellenden zu machen ich mich vergeblich bemüht habe, ist folgende:

5 g Isonitrosovaleriansäure werden in der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und lose verschlossen 6—12 Stunden auf 100° erwärmt. Die Lösung, erst farblos, wird allmählich dunkler und zuletzt undurchsichtig, riecht etwas nach Schwefeldioxyd, ohne dass jedoch Gasentwickelung einträte. Man giesst in kaltes Wasser und neutralisirt mit Baryum- oder auch Calciumcarbonat. Das Sulfat wird abfiltrirt und ausgewaschen oder abgepresst, das Filtrat auf einen kleinen Rest eingedampft und über Schwefelsäure gestellt. Nach dem Erkalten krystallisirt das Lacton in langen, die ganze Masse durchsetzenden Säulen. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle werden mit trockenem Aether übergossen, wobei sie sich lösen und das gleichfalls ausgeschiedene Baryum- resp. Calciumsalz einer organischen Säure zurücklassen. Die ätherische Lösung hinterlässt lange weisse Prismen der reinen Verbindung.

0.2252 g Substanz gaben 0.4373 g CO_2 und 0.1314 g H_2O.

0.2968 g Substanz gaben 32.95 ccm N bei 18.25° C. und 753.5 mm Barometerstand.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_5H_7NO_2$
C	53.02	—	53.09 pCt.
H	6.48	—	6.20 »
N	—	12.70	12.40 »

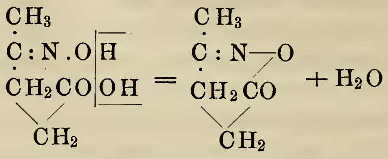
Das Valerooximidolacton ist unzersetzt flüchtig. Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Diphenylamindampf gab folgendes Resultat:

0.0445 g Substanz verdrängten 10.1 ccm Luft von 20° C. und 743 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_7NO_2$
Dampfdichte	3.82	3.91

Der Schmelzpunkt des Lactons liegt bei sehr langsamem Erhitzen zwischen 69 und 70°, bei schnellerem etwas höher, doch wird der Körper schon etwas unterhalb 60° weich. Er siedet unzersetzt und constant bei 232° C. (uncorr.) und wird bei der Destillation in den kälteren Theilen des Apparates sofort wieder fest.

Die Auffassung der Verbindung als inneres Anhydrid der Isonitrosovaleriansäure mit lactonartiger Bindung



dürfte die einfachste und von selbst gegebene sein. Sie wird vollständig bestätigt durch einen Versuch, der zeigt, dass das Lacton gegen wässeriges Alkali in der Siedehitze nicht beständig ist, sondern in das Alkalisalz der Säure zurückverwandelt wird.

0.1570 g Lacton wurden in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Phenolphtaleïn und etwas titrirtem Alkali versetzt. Die alkalisch gewordene Lösung wurde beim Kochen wieder neutral. Dann wurde mit überschüssigem Alkali versetzt, einige Zeit gekocht und mit $^1/_3$ Normal-Oxalsäure zurücktitrirt. Von dem Lacton gebunden waren: 0.0555 g Natriumhydroxyd berechnet 0.0556 g.

Die volle Beständigkeit des Lactons gegen verdünnte Säuren ergiebt sich aus einem ähnlichen Versuche, bei dem die Lösung des Lactons mit titrirter Schwefelsäure versetzt und längere Zeit gekocht wurde. Beim Titriren mit Alkali wurde nur die der angewandten Schwefelsäure entsprechende Menge Alkali gebraucht.

Ebenso beständig ist der Körper gegenüber concentrirter Salzsäure. Trockenes Salzsäuregas in das geschmolzene und erhitzte Lacton eingeleitet liess dasselbe völlig unverändert. Rauchende Salzsäure im Rohr bei 100° wirkte ebenso wenig ein. Auch Ammoniak, selbst concentrirtestes bei 100° im geschlossenen Rohr, blieb unwirksam.

Die grosse Beständigkeit des Lactonringes zeigt sich ganz besonders auch in dem Verhalten gegen Salpetersäure. Verdünnte Salpetersäure ist auch nach längerem Kochen ohne Wirkung, und selbst Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht bewirkt erst Oxydation, nachdem durch Abdestilliren die Lösung stark eingeengt ist. Die saure Flüssigkeit enthält nun neben unverändertem Lacton mindestens zwei deutlich verschieden krystallisirende Körper, die jedoch wegen Materialmangel bisher nicht isolirt werden konnten. Ob der eine derselben die durch Carboxylirung der Methylgruppe entstandene Lactonsäure ist, hoffe ich noch entscheiden zu können.

Ein bei dieser Gelegenheit mit der Isonitrosovaleriansäure angestellter Oxydationsversuch ergab im Gegensatz zu dem Verhalten des Lactons leichte Oxydirbarkeit dieser Säure. Verdünnte Salpetersäure wirkt schon bei gelindem Erwärmen heftig ein. Es entweichen grosse Gasmengen, im Rückstande lässt sich leicht Bernsteinsäure und Essigsäure, aber nicht Stickstoff nachweisen.

Schliesslich wurde noch das bei der Darstellung des Lactons als Nebenproduct entstandene Baryumsalz als bernsteinsaurer Baryt erkannt. Die durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte, aus Aether und Wasser umkrystallisirte Säure gab bei der Elementaranalyse folgende Daten:

0 3309 g Substanz gaben 0.4969 g CO_2 und 0.1546 g H_2O.

	Gefunden	Ber. fär $C_4H_6O_4$
C	40.97	40.68 pCt.
H	5.24	5.08 »

Ich theile die obigen, noch lückenhaften Resultate hier mit, da ich nicht weiss, ob meine veränderte Stellung mir die unmittelbare Fortsetzung dieser Versuche gestatten wird. Immerhin hoffe ich, die Untersuchung vervollständigen und auf Isonitrososäuren der α- oder β-Stellung ausdehnen zu können.

Göttingen, Agriculturchemisches Laboratorium.

---

556. P. Rischbieth: Bemerkung über Isonitrosogalaktose.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Gedanke, durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Zuckerarten die Anzahl der Carbonylgruppen im Zuckermolekül zu bestimmen, liegt nahe.

V. Meyer[1]) hat bereits 1884 Dextrose auf Hydroxylamin einwirken lassen, aber nur nicht krystallisirende stickstoffhaltige Syrupe erhalten.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Tollens habe ich Dextrose und einige weitere Zuckerarten in wässeriger Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Soda zusammen gebracht. Dextrose, Lävulose, Arabinose lieferten keine Abscheidung und keine greifbaren Producte, während auffallender Weise Galaktose leicht und fast quantitativ eine schön weisse krystallisirte Substanz ergab, die

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1554.

Isonitrosogalaktose, indem 1 Mol. Galaktose mit 1 Mol. Hydroxylamin reagirt hatte.

1 g Galaktose, 0.4 g salzsaures Hydroxylamin wurden in wenig Wasser gelöst und mit 0.65 g kohlensaurem Natrium versetzt. Nach 24 Stunden hatte sich der neue Körper abgeschieden. Er wurde abgesogen und aus Wasser umkrystallisirt. Statt 1.08 g wurden 0.95 g erhalten.

0.3136 g Substanz gaben 20.0 ccm Stickstoff bei $22^1/_4{}^0$ C. und 747.5 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{13}O_6N$
N	7.13	7.18 pCt.

Die Substanz schmilzt bei 175—176°, indem sie sich bräunt.

Sie ist in Aether und absolutem Alkohol so gut wie unlöslich, leichter löslich in verdünntem warmem Alkohol, sehr leicht in warmem Wasser.

Göttingen, Agriculturchemisches Laboratorium.

557. William J. Comstock und Wilhelm Koenigs: Ueber das Apocinchen und das Apochinen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Diese beiden Verbindungen haben wir schon vor einigen Jahren[1]) aus dem Cinchonin und Chinin auf folgendem Wege gewonnen. Bei geeigneter Behandlung mit Phosphorpentachlorid tauschen die genannten Alkaloïde ein Hydroxyl gegen Chlor aus. Kochendes alkoholisches Kali entzieht dann dem Cinchonin- und Chininchlorid $C_{19}H_{21}N_2Cl$ und $C_{20}H_{23}N_2OCl$ ein Molekül Salzsäure und führt dieselben über in das Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$ und das Chinen $C_{20}H_{22}N_2O$. Wenn man diese Basen nun mit concentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 180—190° erhitzt, so erhält man das Apocinchen und Apochinen, indem das eine der beiden Stickstoffatome in Form von Ammoniak abgespalten und dafür ein Molekül Wasser aufgenommen wird. Aus den Analysen der beiden so gewonnenen Verbindungen sowie des Aethyl- und des Oxyapocinchens leiteten wir für

[1]) Diese Berichte XVII, S. 1984; XVIII, S. 1226 und XIX, S. 2379.

das Apocinchen und Apochinen die Formeln $C_{18}H_{17}NO$ und $C_{18}H_{17}NO_2$ ab. In dieser Auffassung wurden wir bestärkt durch die gleichzeitige Bildung eines mit grüngesäumter Flamme brennenden Gases, Halogenmethyl (?), welches sich namentlich bei der Darstellung des Apocinchens mit Salzsäure bildet und beim Aufblasen der erkalteten Röhren entweicht.

Das Studium der Salze und Derivate des Apocinchens hat nun aber in unzweideutiger Weise ergeben, dass die frühere Formel des Apocinchens $C_{18}H_{17}NO$ zu berichtigen und dafür zu schreiben ist $C_{19}H_{19}NO$, welche nur 0.18 pCt. mehr Kohlenstoff und 0.39 pCt. Wasserstoff mehr verlangen würde. Die entsprechende Aenderung der Formel des Aethylapocinchens würde eine Erhöhung des Gehalts an Kohlenstoff um 0.15 pCt. und des Wasserstoffs um 0.32 pCt. bedingen. Die Unterschiede sind also ausserordentlich klein, und die früher von uns mitgetheilten Analysen stimmen wenigstens ebenso gut auf die neue um ein CH_2 reichere Formel. Wir unterlassen es daher, dieselben nochmals hier anzuführen. Dagegen ist die Differenz in der Zusammensetzung der Salze und Bromderivate eine weit grössere, und da die Analysen übereinstimmend in demselben Sinne zu Gunsten der Formel $C_{19}H_{19}NO$ sprechen, so muss man dieselbe an Stelle der früheren acceptiren. Das gleichzeitige Auftreten von Chlormethyl (?) scheint also auf einer secundären Reaction zu beruhen. Wir haben natürlich auch die Formel der aus dem Aethyläther durch Oxydation entstehenden Aethylapocinchensäure revidirt durch Darstellung und Analysen von Salzen, welche die Richtigkeit der früheren Formel ergeben haben. Ebenso wie für das Apocinchen ist auch für das Apochinen das höhere Homologe der früher abgeleiteten Formel anzunehmen.

Ausser den Salzen und Derivaten, welche zur Feststellung der richtigen empirischen Formeln des Apocinchens und Apochinens und ihrer Derivate dienen, sind im Folgenden einige Verbindungen beschrieben, welche dargestellt wurden, um die Constitution der beiden den China-Alkaloïden so nahe stehenden Basen aufzuklären. Wenn dieses Ziel auch leider noch nicht erreicht ist, so reichen die bisher gewonnenen Resultate; wie wir glauben, doch vollständig aus, um die beiden schon früher von uns ausgesprochenen Behauptungen zu beweisen: 1. Das Apocinchen enthält einen ausserhalb des Chinolinrestes stehenden Benzolkern und 2. der Sauerstoff des Apocinchens ist in der Form von Hydroxyl an ein Kohlenstoffatom dieses zweiten Benzolrestes gebunden.

Das Apocinchen stellten wir dar durch Erhitzen von je 8—10 g Cinchen mit 40—50 ccm Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.49 in zugeschmolzenen Röhren auf 180—190°. Die Darstellung grösserer

Mengen des zu unserer Untersuchung dienenden Ausgangsmaterials wurde wesentlich erleichtert durch die Liberalität der Direction der Farbwerke Höchst, für welche wir derselben auch an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank aussprechen möchten. Hr. Karl Bernhart, der uns seit Beginn unserer gemeinschaftlichen Untersuchungen über die China-Alkaloïde mit nie ermüdender Ausdauer unterstützt hat, stellte in den Werkstätten der »Farbwerke« grössere Mengen Cinchen dar, welche er dann später im hiesigen Laboratorium auf Apocinchen verarbeitete. Die Ausbeute an Apocinchen beträgt im Durchschnitt 40 pCt., der Druck beim Oeffnen der erkalteten Röhren ist nur sehr schwach. Nebenher bildet sich viel einer bromhaltigen Base, die wahrscheinlich durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Cinchen entsteht. Beiläufig sei bemerkt, dass Cinchen mit bei — 17° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 180—190° erhitzt, keine nachweisbare Menge von Apocinchen lieferte. Das Apocinchen wurde für die meisten Zwecke durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; sehr schön krystallisirt es auch aus Essigester.

Salze des Apocinchens.

Bromwasserstoffsaures Apocinchen $C_{19}H_{19}NO, HBr$, wurde dargestellt durch Lösen der reinen Base vom Schmp. 209° in heissem, bromwasserstoffhaltigem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in gelben Nädelchen aus. Es wurde nochmals aus Alkohol unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure umkrystallisirt und mit bromwasserstoffhaltigem Alkohol gewaschen. Das im Vacuum getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 125° nichts an Gewicht und schmolz bei circa 256°. Zur Analyse wurde die bei 100° getrocknete Substanz verwendet.

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.	III.	für $C_{19}H_{19}NO, HBr$	für $C_{18}H_{17}NO, HBr$
C	63.56	—	—	63.69	62.79 pCt.
H	5.98	—	—	5.59	5.23 »
Br	22.35	22.30	22.16	22.35	23.26 »

Die Brombestimmungen I und II wurden durch Fällen der alkoholischen Lösung des Salzes mit Silbernitrat, die Analyse III durch Glühen mit Kalk ausgeführt.

Jodwasserstoffsaures Apocinchen $C_{19}H_{19}NO, HJ$, wurde durch Lösen der Base in heissem Alkohol unter Zusatz von farbloser Jodwasserstoffsäure dargestellt und zweimal aus jodwasserstoffhaltigem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene gelbe Salz war krystallwasserfrei und enthielt bei 100° getrocknet 31.11 pCt. Jod (ber. für $C_{19}H_{19}NO, HJ$ 31.36 pCt., während $C_{18}H_{17}NO, HJ$ 32.48 pCt. Jod verlangen würde).

Platindoppelsalz des salzsauren Apocinchens $(C_{19}H_{19}NO, HCl)_2PtCl_4$. Dasselbe krystallisirt beim Erkalten einer heissen Lösung von Apocinchen in salzsäurehaltigem Alkohol, welche mit überschüssigem Platinchlorid versetzt war. Dasselbe wurde nochmals aus Alkohol unter Zufügen von etwas Salzsäure und Platinchlorid umkrystallisirt. Das orangegelbe Salz war krystallwasserfrei und schmolz gegen 235° unter Zersetzung. Es wurde bei 130° getrocknet und analysirt.

	Gefunden	Berechnet für C_{19}	für C_{18}
C	47.57	47.35	46.20 pCt.
H	4.36	4.15	3.85 »
Pt	20.19	20.15	20.75 »

Acetylapocinchen, $C_{19}H_{18}NO(C_2H_3O)$.

3 g Apocinchen wurden mit 12 ccm Essigsäureanhydrid 4 bis 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann das Anhydrid grösstentheils abdestillirt und der Rückstand mit absolutem Alkohol im Wasserbad erwärmt, bis der gebildete Essigäther und der grösste Theil des Alkohols übergegangen war. Der Rückstand wurde einige Male aus fünfzigprozentigem Alkohol und schliesslich aus Ligroin umkrystallisirt. Das Acetylapocinchen wurde so in prächtigen farblosen Krystallen erhalten, die bei 118—119° schmolzen. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde verbrannt.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{18}NO.(O.C_2H_3)$
C	79.22	79.00 pCt.
H	6.67	6.57 »

Die Ausbeute an krystallisirter Acetylverbindung betrug fast 2,5 g aus 3 g Base.

Im Anschluss an den Essigäther des Apocinchens sei kurz der saure Phosphorsäureäther desselben erwähnt. Derselbe entsteht durch Erhitzen der Base mit dem gleichen Gewicht Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler und giebt ein schön krystallisirtes Ammoniak- und Barytsalz, welches letztere sich leicht in heissem absoluten Alkohol, bedeutend schwieriger aber in Wasser löst; ersteres löst sich leicht in Wasser und scheidet sich auf Zusatz von überschüssigem salzsaurem oder kohlensaurem Ammoniak als voluminöser krystallinischer Niederschlag aus. Das Barytsalz löst sich leicht in heissem Alkohol und krystallisirt auf Zusatz von Wasser, in welchem es bedeutend schwerer löslich ist, sehr schön aus.

Wir hatten gehofft, die Apocinchenphosphorsäure nach Art [1]) der homologen Phenolphosphorsäuren in alkalischer Lösung glatt oxydiren

[1]) Heymann und Koenigs, diese Berichte XIX, S. 3309.

und so etwa zu einer Carbonsäure eines Phenolchinolins gelangen zu können. Da indessen ein Versuch, den wir mit der aus dem Barytsalz durch kohlensaures Kali erhaltenen Kalisalzlösung anstellten, den Erwartungen nicht entsprach, so haben wir auf das eingehendere Studium der Apocinchenphosphorsäure verzichtet.

Monobromapocinchen, $C_{19}H_{18}BrNO$.

10 g bromwasserstoffsaures Apocinchen wurden in 300 ccm einer aus gleichen Volumtheilen bestehenden Mischung von Eisessig und Chloroform gelöst und dazu eine Lösung von Brom in dem zehnfachen Volum der Eisessig-Chloroformmischung in der Kälte langsam zutropfen gelassen, bis deutlicher Bromgeruch auftrat und die Abscheidung von gelbem Perbromid begann. Um das letztere zu zersetzen, wurde der Kolbeninhalt mit verdünnter Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Das gebildete Bromapocinchen geht theils in die saure wässrige Lösung, aus welcher es durch Soda gefällt werden kann, zum grössern Theil aber bleibt es in der Chloroformschicht gelöst und wird aus der letzteren gewonnen durch Abdestilliren des Chloroforms und Lösen des Rückstandes in Weingeist unter Zusatz von Ammoniak; beim Erkalten der verdünnt alkoholischen Lösung krystallisirt es dann fast farblos aus.

Für die Analyse wurde das Bromapocinchen vier Mal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet; es zeigte den Schmelzpunkt 186—188°.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{19}H_{18}BrNO$	für $C_{18}H_{16}BrNO$
C	63.92	—	64.04	63.16 pCt.
H	5.12	—	5.06	4.69 »
Br	22.54	22.12	22.47	23.39 »

Das Bromapocinchen löst sich leicht in Natronlauge, ferner in Benzol, Chloroform und Essigäther, ziemlich leicht in absolutem Alkohol und in Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in Aether und in Ligroin.

Aus der heissen Lösung von Bromapocinchen in mässig concentrirter Bromwasserstoffsäure und Alkohol krystallisirt beim Erkalten das gelbe bromwasserstoffsaure Salz, welches gegen 215—216° unter Zersetzung schmolz.

Aus 10 g bromwasserstoffsaurem Apocinchen wurden 7—8 g krystallisirtes Brom-Apocinchen (Schmelzpunkt 185—187°) erhalten. Die Verbindung zeigt eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen alkoholisches Natron. Eine Probe (0,5 g, Schmelzpunkt 186—187°) derselben hatte selbst nach 5—6 stündigem Kochen mit einer Lösung von 1 g metallischem Natrium in 15 ccm absolutem Alkohol, die dann

noch mit einigen Tropfen Wasser versetzt worden war, keine Spur Bromnatrium gebildet und liess sich unverändert wieder gewinnen.

Eine Probe, 0,5 g, des analysirten Bromapocinchens in heisser stark verdünnter Schwefelsäure gelöst, gab bei Oxydation mit vierprocentiger Chrom-Säurelösung im Wasserbad Bromoform und Cinchoninsäure. Ersteres wurde in dem vorgelegten Kühler verdichtet, durch einige Tropfen Bisulfitlösung von wenig Brom befreit, mit Aether aufgenommen, welcher dann mit Soda gewaschen wurde und nach dem Abdestilliren das Bromoform zurückliess. Dasselbe wurde durch den Geruch und die Isonitrilreaction erkannt. Die Cinchoninsäure wurde in bekannter [1]) Weise mittelst des charakteristischen Kupfersalzes isolirt. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung schied sie sich in farblosen, wohl ausgebildeten wasserhaltigen Krystallen aus, welche sich bromfrei erwiesen. Dieselben sind nach der Messung [2]) von Hrn. Dr. W. Muthmann unzweifelhaft identisch mit der aus Cinchonin durch Oxydation erhaltenen Cinchoninsäure, mit welcher sie auch gleichzeitig schmolzen. Dieser Oxydationsversuch beweist, dass das Bromapocinchen das Brom nicht in dem Chinolinrest enthalten kann. Die oben erwähnte Beständigkeit des Bromapocinchens gegen alkoholisches Natron spricht dafür, dass das Brom an einen aromatischen Rest gebunden ist, welcher sich also ausserhalb des Chinolinrestes befinden müsste.

Dibromäthylapocinchen, $C_{19}H_{16}Br_2N(OC_2H_5)$.

10 g Aethylapocinchen [3]) wurden unter guter Abkühlung in 15 ccm trockenen Broms allmählich eingetragen und etwa zwölf Stunden stehen gelassen. Nachdem das überschüssige Brom durch Schütteln mit verdünnter Bisulfitlösung entfernt war, wurde das grösstentheils harzig ausgeschiedene Product in ammoniakhaltigem Weingeist warm gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Ausscheidung versetzt. Die beim Erkalten ausgefallene Verbindung wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. engl. Säure und circa 15 Vol. Wasser) ausgekocht und der Rückstand mit Aether unter Zusatz von verdünnter Natronlauge und etwas Sprit aufgenommen. Der grössere Theil des Reactionsproductes ging in die Natronlauge, der darin unlösliche Theil krystallisirte aus der eingeengten ätherischen Lösung aus. Derselbe wurde noch zwei Mal aus Aether, dann aus Sprit und schliesslich nochmals aus reinem Aether krystallisirt. Das so gereinigte, in Natronlauge ganz unlösliche Dibromäthylapocinchen schmolz bei 116

---

[1]) Koenigs und Nef, diese Berichte XX, 630.

[2]) Nef und Muthmann, diese Berichte XX, S. 637.

[3]) Comstock und Koenigs, diese Berichte XVIII, 2381.

bis 118° und gab bei der Analyse nach dem Trocknen auf 100° stimmende Zahlen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}Br_2N(OC_2H_5)$	Berechnet für $C_{18}H_{14}Br_2N(OC_2H_5)$
C	54.60	54.42	53.45 pCt.
H	4.72	4.53	4.45 »
Br	34.40	34.55	35.63 »

Der alkalilösliche Theil des Reactionsproductes von Brom auf Aethylapocinchen wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag mit derselben Säure ausgekocht und wiederholt aus Alkohol, anfangs unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak, umkrystallisirt. Der bei 195—196° schmelzende Körper enthielt 35.55 pCt. Brom, war also noch nicht ganz reines Dibromapocinchen, welches 36.78 pCt. Brom verlangen würde. Dasselbe Product scheint sich auch neben anderen Körpern bei Einwirkung von überschüssigem trocknen Brom auf Apocinchen bei gewöhnlicher Temperatur zu bilden.

Aethylapocinchensaure Salze.

Die Aethylapocinchensäure hatten wir schon früher[1]) durch Oxydation von Aethylapocinchen mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Das schon damals erwähnte, in Soda unlösliche Nebenproduct wurde mit Aether aufgenommen, welcher beim Verdunsten schöne Krystalle absetzte, die sich aus Weingeist umkrystalliren lassen. Dieses nicht saure Oxydationsproduct des Aethylapocinchens besteht aus einem Gemenge meist krystallisirender Producte, welche wir nicht vollständig trennen konnten. Dieselben zeigen zwar verschiedene Löslichkeit in Ligroïn und lassen sich auch durch Auskochen mit stark verdünnter Schwefelsäure theilweise trennen, in welcher sich ein Theil leicht löst, während ein anderer Theil kaum aufgenommen wird. Indessen gelang es uns nicht, bei der spärlichen Menge des Materials einheitliche Producte zu isoliren.

Die Aethylapocinchensäure bildet mit verdünnter Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure krystallisirte voluminöse Salze, welche in einem Ueberschuss der Säuren in der Kälte schwer löslich sind.

Da das Apocinchen nicht, wie wir früher glaubten, die Zusammensetzung $C_{18}H_{17}NO$, sondern $C_{19}H_{19}NO$ besitzt, so hielten wir es für angezeigt, die Formel der Aethylapocinchensäure, $C_{20}H_{19}NO_3$, welche wir aus der Analyse der freien Säure abgeleitet hatten, durch die Analyse einiger Salze zu controliren. Wir wählten dazu das Silbersalz und die salzsaure Platindoppelverbindung, welche aus mehrmals umkrystallisirter reiner Säure vom Schmelzpunkt 163—164° dar-

[1]) Diese Berichte XVIII, 2384.

gestellt wurden. Aus der Analyse derselben geht die Richtigkeit der früheren Formel hervor, mit welcher übrigens auch die schon mitgetheilte Analyse der freien Säure besser übereinstimmt als mit der Formel $C_{21}H_{21}NO_3$, wie ein Blick auf die nachstehenden Zahlen zeigt:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_3$	Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_3$
C	74.55	74.77	75.22 pCt.
H	6.40	5.92	6.27 »

Aethylapocinchensaures Silber, $C_{20}H_{18}NO_3Ag$.

Reine Säure wurde mit einer zur völligen Lösung nicht ganz hinreichenden Menge Natronlauge erwärmt, welche aus metallischem Natrium hergestellt war. Aus dieser Lösung wurde dann durch vorsichtiges Fällen mit Silbernitrat, unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren, das Silbersalz gefällt. Der weisse, lichtbeständige, anfangs flockige Niederschlag wurde einige Zeit im Wasserbad erwärmt, bis derselbe hart und krystallinisch zu Boden sank, dann wurde er auf's Filter gebracht, mit heissem Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz änderte beim Erwärmen auf 100° weder die Farbe noch das Gewicht — es war daher krystallwasserfrei:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{20}H_{18}NO_3Ag$	Berechnet für $C_{21}H_{20}NO_3Ag$
C	56.30	55.99	56.08	57.01 pCt.
H	4.40	4.30	4.21	4.52 »
Ag	25.19	25.15	25.24	24.43 »

Das Platindoppelsalz der Aethylapocinchensäure, $(C_{20}H_{19}NO_3, HCl)_2PtCl_4$, fällt in feinen, strohgelben, äusserst voluminösen Nadeln aus, wenn man Platinchlorid zu einer Lösung von reiner Aethylapocinchensäure in Salzsäure hinzufügt, welcher etwas Alkohol zugesetzt ist. Wenn nun kurze Zeit im Wasserbad erwärmt wird, so verwandelt sich das Salz in kleine compacte, orangefarbene Krystalle. Dieselben erwiesen sich wasserfrei und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{19}NO_3, HCl)_2PtCl_4$	Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_3, HCl)_2PtCl_4$
C	45.53	45.67	46.71 pCt.
H	3.90	3.80	4.07 »
Pt	18.35	18.46	17.97 »

Durch Erhitzen von Aethylapocinchensäure mit concentrirter Salzsäure auf 130° im geschlossenen Rohr hatten wir früher unter Abspaltung von Kohlensäure und Chloräthyl eine krystallisirbare Substanz gewonnen, welche sich in Natronlauge löst und aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt wird. Die damals schon ausge-

sprochene Vermuthung, dass ein niederes Homologes des Apocinchens vorliegt, fanden wir jetzt bestätigt und wollen wir dasselbe als »Homapocinchen« bezeichnen, in ähnlicher Weise wie Ladenburg bekanntlich das niedere Homologe des Atropins Homatropin genannt hat.

Homapocinchen, $C_{17}H_{15}NO$.

Man erhält dasselbe am einfachsten durch 5—6 stündiges Kochen von Aethylapocinchensäure mit etwa 20 Theilen concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) am Rückflusskühler. Die Reinigung der Verbindung gelingt leicht, wenn man von reiner Aethylapocinchensäure ausgeht. Man braucht dann nur das Product in wenig überschüssiger Natronlauge zu lösen und dasselbe durch Einleiten von Kohlensäure auszufällen, wobei es sich in weissen, krystallinischen Flocken ausscheidet. Dieselben werden gut ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol (2 Vol. absoluter Alkohol und 1 Vol. Wasser) umkrystallisirt. Die so erhaltenen farblosen Krystalle von Homapocinchen enthalten Krystallwasser, welches bei 125—130° entweicht. Nach dem Erhitzen auf 125—130° schmolzen sie bei 184—185° und gaben bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{15}NO$
C	81.90	81.93 pCt.
H	6.25	6.02 »

Die Bildung des Homapocinchens aus Aethylapocinchensäure ist leicht verständlich, sie erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{13}N\begin{cases} OC_2H_5 \\ CO_2H \end{cases} + HBr = C_{17}H_{14}N{-}OH + CO_2 + C_2H_5Br.$$

Die Ausbeute ist eine gute, wenn man von reiner Säure ausgeht.

Das Homapocinchen löst sich kaum in Wasser, sehr wenig in trockenem Aether, in Benzol oder Chloroform, ziemlich leicht in heissem Alkohol. Es ist dem Apocinchen in seinem Verhalten durchaus ähnlich. Beide Verbindungen sind im reinem Zustande farblos, lösen sich aber in heissen, verdünnten Mineralsäuren und in Alkalien mit gelber Farbe. Das Homapocinchen löst sich in verdünnter Natronlauge sehr leicht, während das Apocinchen von derselben weit schwieriger aufgenommen wird und des Zusatzes von etwas Alkohol bedarf, um vollständig in Lösung zu gehen, in welcher es dann übrigens auch nach dem Fortkochen des Alkohols gelöst bleibt.

Wir haben die Formel des Homapocinchens, welche sich von der des nächst höheren Homologen $C_{18}H_{17}NO$ nur wenig unterscheidet (um 0.2 pCt. Kohlenstoff und 0.4 pCt. Wasserstoff), controlirt durch

die Analyse des gut krystallisirten bromwasserstoffsauren Salzes. Dasselbe bildet gelbe, glänzende, durchsichtige Nadeln oder Prismen, welche in kaltem Wasser und in überschüssiger verdünnter Bromwasserstoffsäure schwer löslich sind. Sie schmelzen bei 221—222°. Das Salz enthält ein Molekül Krystallwasser; welches zum Theil beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure, rascher und vollständiger bei 100° entweicht. Der Gewichtsverlust des lufttrockenen Salzes betrug 5.22 pCt. (ber. 5.17 pCt. Wasser für $C_{17}H_{15}NO + H_2O$) das Gewicht blieb dann bis 135° constant.

Das bei 100° getrocknete Salz wurde analysirt:

	Gefunden	Berechnet f. $C_{17}H_{15}NO, HBr$	Berechnet f. $C_{18}H_{17}NO, HBr$
C	61.73	61.82	62.79 pCt.
H	5.01	4.85	5.23 »
Br	24.12	24.24	23.14 »

Die Analyse bestätigt also in willkommener Weise die Formel der Aethylapocinchensäure.

Das Homapocinchen lässt sich ebenso leicht wie das Apocinchen durch Kochen mit einem Molekül Kali, einem Molekül Jodäthyl und wenig Alkohol in den Aethyläther überführen. Derselbe löst sich natürlich nicht mehr in Alkalien, er giebt ein gelbes krystallisirtes Sulfat, welches in Löslichkeit und Aussehen sehr an das entsprechende Salz des Aethylapocinchens erinnert.

Beim Schmelzen mit Kali scheint das Homapocinchen ebensowenig gespalten zu werden, wie das Apocinchen und es scheint auch hier ein kaum mehr basisches Product zu entstehen, welches wahrscheinlich dem Oxyapocinchen entspricht.

Oxydation von Aethylapocinchen mit Permanganat in kalter schwefelsaurer Lösung.

Nachdem verschiedene Versuche, die Apocinchenphosphorsäure oder die Aethylapocinchensäure in alkalischer Lösung mit Chamäleonlösung zu oxydiren, wenig befriedigende Resultate ergeben hatten, nahmen wir die Oxydation des schwefelsauren Aethylapocinchens in folgender Weise vor:

Zu einer sehr stark verdünnten Lösung, welche auf ein Theil des organischen Salzes etwa 250 Theile Wasser und etwas Schwefelsäure enthielt, liessen wir allmählig eine vierprocentige, mit Schwefelsäure versetzte Lösung von 3.5 Theilen Permanganat zutropfen. Die Oxydation ging in der Kälte anfangs rasch, später sehr träge vor sich. Das Reactionsproduct wurde mit Soda übersättigt, vom Braunstein filtrirt und das Filtrat eingeengt, mit Schwefelsäure abgestumpft und mit Essigsäure schwach angesäuert. Es fiel ein Gemenge von festen Säuren aus, welche sich sowohl in überschüssiger verdünnter

Schwefelsäure wie auch in Alkalien lösten, und unter welchen wir die Aethylapocinchensäure nachweisen konnten. Da uns eine Trennung dieser Säuren nicht gelingen wollte, kochten wir das lufttrockene Gemenge längere Zeit mit der fünfzehnfachen Menge concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49). Beim Uebersättigen der sauren, verdünnten und von etwas Harz filtrirten Lösung mit Soda fiel Homapocinchen aus. Das Filtrat von demselben schied beim vorsichtigen Ansäuern ein aus wenigstens zwei Säuren bestehendes Gemenge aus, von welchen die eine niedriger schmelzende in Alkohol viel leichter löslich ist, als die andere hochschmelzende. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol konnten wir die leichter lösliche, niedriger schmelzende Säure isoliren; dieselbe wurde bei 120° getrocknet und gab dann bei der Verbrennung Zahlen, welche sich den Formeln $C_{18}H_{13}NO_4$ oder $C_{19}H_{15}NO_4$ nähern.

	Gefunden		Berechnet.	
	I.	II.	für $C_{18}H_{13}NO_4$	für $C_{19}H_{15}NO_4$
C	70.88	70.75	70.36	71.03 pCt.
H	4.64	4.62	4.23	4.68 »

Diese Säure löst sich in überschüssigen verdünnten Mineralsäuren und schmilzt gegen 230° unter Gasentwicklung. Erhitzt man dieselbe einige Zeit über ihren Schmelzpunkt, auf etwa 240°, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure, die durch Einleiten in Barytwasser constatirt wurde, ein nur mehr schwach saurer Körper. Derselbe löst sich in Natronlauge und fällt beim Einleiten von Kohlensäure aus. Er krystallisirt aus heissem verdünnten Alkohol in seideglänzenden weissen Nädelchen, die gegen 223° schmelzen und nicht unzersetzt flüchtig sind. Zwei Verbrennungen zufolge besitzt er annähernd die Zusammensetzung: $C_{17}H_{13}NO_2$.

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$
	I.	II.	
C	77.16	76.95	77.57 pCt.
H	5.30	5.4	4.94 »

Diese Substanz löst sich in der Wärme in verdünnten Säuren und Alkalien und selbst in kochender Sodalösung mit gelber Farbe; aus letztgenannter Lösung fällt sie indessen durch Einleiten von überschüssiger Kohlensäure in der Kälte wieder aus. Das Natronsalz scheint in überschüssiger Natronlauge ziemlich schwer löslich zu sein. Das bromwasserstoffsaure, schwefelsaure und namentlich das salpetersaure Salz ist schwer löslich und krystallisirbar. Dieselbe Verbindung glauben wir aus den Producten isolirt zu haben, welche beim Kochen der Nebenproducte der Aethylapocinchensäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure entstehen.

Leider reichte die Menge dieser prächtig krystallisirten phenolartigen Verbindung sowie der Säure, aus welcher sie durch Abspaltung

von Kohlensäure entsteht, nicht zu einem eingehenden Studium aus. Wir haben daher die empirischen Formeln der beiden Verbindungen noch nicht durch die Analysen von Salzen controliren können und möchten daher dieselben mit Vorbehalt geben.

Monoacetyloxyapocinchen, $C_{19}H_{18}NO_2(CO . CH_3)$.

Das aus dem Apocinchen durch Alkalischmelze entstehende Oxyapocinchen haben wir früher schon genügend beschrieben. Zur Gewinnung desselben ist es viel vortheilhafter, sich der Kalischmelze statt der Natronschmelze zu bedienen. Wir erhielten eine sehr gute Ausbeute, 4.5 g krystallisirtes Oxyapocinchen, als wir 6 g Apocinchen mit 50 g Kali und 10—15 ccm Wasser im Nickeltiegel energisch schmolzen, bis die Masse zu einem steifen braunen Schaum geworden war und eine Probe folgendes Verhalten zeigte. Dieselbe löste sich klar in Wasser und gab mit überschüssiger stark verdünnter Schwefelsäure gekocht keine harzige Ausscheidung mehr, wie dies zu Anfang der Schmelze der Fall ist, sondern feste Flocken. Ferner war das Filtrat von diesen Flocken kaum mehr gelb gefärbt und liess auf Zusatz von Ammoniak nur mehr Spuren von unverändertem Apocinchen fallen. Die Schmelze wurde dann in Wasser gelöst und der durch Schwefelsäure gefällte Niederschlag drei Mal mit viel stark verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und schliesslich aus viel kochendem Sprit umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt des reinen Oxyapocinchens liegt bei 267°. wie schon in der ersten Mittheilung[1]) richtig angegeben wurde. In einer späteren Abhandlung[2]) ist durch einen Druckfehler der Schmelzpunkt 217° angegeben.

Die Acetylverbindung des Oxyapocinchens wurde in derselben Weise gewonnen, wie die des Apocinchens. Das so dargestellte Monoacetyloxyapocinchen wurde zuerst aus starkem Alkohol; dann aus Benzol und Ligroïn und schliesslich nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe schmilzt bei 201—203°. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde verbrannt.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{18}NO_2(COCH_3)$
C	75.13	75.22 pCt.
H	6.50	6.27 »

Auch die für das Oxyapocinchen selbst gefundenen analytischen Zahlen, welche wir schon früher mitgetheilt haben, entsprechen mehr der Formel $C_{19}H_{19}NO_2$ als der alten $C_{18}H_{17}NO_2$. Allerdings beträgt die Differenz zwischen den beiden Formeln nur 0.39 pCt. Kohlenstoff und 0.39 pCt. Wasserstoff. Dasselbe ist natürlich auch der Fall bei dem mit Oxyapocinchen isomeren Apochinen, welches wir früher aus dem Chinen durch Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf

[1]) Diese Berichte XVII, 1986.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2385.

180^0 erhalten hatten[1]). Die damals mitgetheilte Analyse bequemt sich ebenfalls besser der neuen als der alten Formel an. Indessen schien es uns doch erforderlich, die neue Formel des Apochinens $C_{19}H_{19}NO_2$ durch die Analyse eines Salzes zu stützen. Wir wählten dazu das:

Bromwasserstoffsaure Apochinen, $C_{19}H_{19}NO_2, HBr$.

Dasselbe scheidet sich in langen schwefelgelben Nadeln ab, wenn man zu einer Lösung von Apochinen in starkem Alkohol eine Mischung von verdünntem Alkohol und Bromwassertoff hinzufügt. Das Salz ist in Alkohol viel leichter löslich als in bromwasserstoffhaltigem Alkohol, mit welchem man es daher zweckmässig wäscht; durch Wasser wird es dissociirt. Die anfangs schwefelgelben Krystalle verlieren beim Stehen an der Luft ihren Glanz und werden zum Theil strohgelb. Destillirt man eine Lösung des Salzes in bromwasserstoffhaltigem Alkohol, bis sich dasselbe aus heisser Lösung auszuscheiden beginnt, so ist dasselbe fast farblos, kann dann aber durch Lösen in Alkohol und Zufügen von Bromwasserstoffsäure wieder in den schwefelgelben Krystallen erhalten werden. Dieselben wurden zur Analyse bei 100^0 getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_2, HBr$	Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_2, HBr$
C	60.89	60.96	60.00 pCt.
H	5.59	5.35	5.00 »
Br	21.24	21.39	22.22 »

Wir glauben hiermit die empirischen Formeln $C_{19}H_{19}NO$ und $C_{19}H_{19}NO_2$ für das Apocinchen und Apochinen genügend festgestellt zu haben. Das erstere enthält also dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül wie das Cinchen, aus welchem es entsteht, während das Chinen beim Uebergang in Apochinen das am Benzolrest des Chinolins in Form von Methoxyl gebundene Kohlenstoffatom als Halogenmethyl abspaltet.

Die merkwürdige Zersetzung des Cinchens und Chinens durch Halogenwasserstoffsäuren bei höherer Temperatur bedarf noch weiterer Aufklärung. Die Bildung[2]) des Apocinchens lässt sich zwar durch die einfache Gleichung ausdrücken:

$$C_{19}H_{20}N_2 + H_2O = C_{19}H_{19}NO + NH_3.$$

Dieselbe erinnert an die unter ähnlichen Bedingungen erfolgende Umwandlung mancher aromatischen Amine in die entsprechenden Phenole, z. B. an die Ueberführung von Chrysanilin in Chrysophenol.

[1]) Diese Berichte XVIII, 1227.

[2]) Anm. Dieselbe erfolgt auch schon bei längerem Kochen von Cinchen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlichem Druck.

Indessen ist zu bedenken, dass das Cinchen keinenfalls eine Amidogruppe enthält, und dass es nicht etwa gelingt, dasselbe durch Behandlung mit salpetrigsaurem Natrium in schwefelsaurer Lösung in Apocinchen überzuführen.

Wenn man zu einem richtigen Verständniss der auffallenden Spaltung des Cinchens und Chinens gelangen will, so ist es vor Allem nöthig, sich über die Natur der Producte dieser Spaltung Rechenschaft zu geben. Die Schlüsse, welche sich aus dem Verhalten des Apocinchens für die Constitution desselben ergeben, haben wir zum Theil schon früher zu begründen versucht; sie lassen sich folgendermassen zusammenfassen.

Die Oxydation des Apocinchens zu Cinchoninsäure schliesst die Möglichkeit aus, dass der Sauerstoff im Chinolinrest enthalten ist. Derselbe ist in der Form von Hydroxyl vorhanden, wie sich aus der Bildung einer Acetylverbindung und eines sauren Phosphorsäureäthers ergiebt. Dieses Hydroxyl besitzt den Charakter eines Phenolhydroxyls, und zwar dokumentirt sich derselbe in unzweideutiger Weise in der Löslichkeit des Apocinchens in Alkalien und der Fällbarkeit durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung, sowie in der Bildungsweise der den Anisolen entsprechenden Aether. Da dieses saure Hydroxyl nicht dem Chinolinrest (C_9H_6N) angehören kann, so ist es höchst wahrscheinlich an einen Benzolrest gebunden, welcher einen Bestandtheil des stickstofffreien Atomcomplexes ($C_{10}H_{13}O$) des Apocinchens ausmachen müsste. Gegen die Annahme, dass sich dieser Rest etwa aus ungesättigten Gruppen der Fettreihe aufbaut, spricht ferner namentlich der Umstand, dass es nicht gelingt, das Apocinchen oder Homapocinchen durch energisches Schmelzen mit Kali an einer Stelle doppelter Bindung zu spalten. Die Bildung der nur ein Kohlenstoffatom weniger enthaltenden Aethylapocinchensäure bei Oxydation des Aethylapocinchens mit Salpetersäure macht das Vorhandensein längerer ungesättigter Gruppen der Fettreihe im Apocinchen auch nicht gerade sehr wahrscheinlich. Wir haben uns ferner überzeugt, dass bromwasserstoffsaures Apocinchen beim Stehen mit bei -17^0 gesättigten Lösungen von Bromwasserstoffsäure in Wasser oder in Eisessig nicht verändert wird. Von einem so stark ungesättigten Rest der Fettreihe aber, wie er durch die Formel ($C_{10}H_{12}.OH$) angedeutet ist, sollte man doch erwarten, dass er mit Leichtigkeit Bromwasserstoff und Brom addirt. Bei Einwirkung von Brom auf Apocinchen findet aber wiederum nicht Addition, sondern Substitution statt. Das Brom tritt dabei nicht an den Chinolinkern, sondern an den stickstofffreien Rest ($C_{10}H_{13}O$) und die grosse Festigkeit, mit welcher es in demselben zurückgehalten wird, spricht energisch dafür, dass es an einen jenem Rest angehörigen Benzolkern und nicht etwa an eine Gruppe der Fettreihe gebunden ist.

Nach alledem kann man also behaupten, das Apocinchen, $C_{19}H_{19}NO$, enthält einen Chinolinrest, C_9H_6N, und mit demselben in der Py-3-Stellung durch Kohlenstoffaffinität gebunden den einwerthigen Rest ($C_{10}H_{12}.OH$) eines Homologen des Phenols.

Von den verschiedenen Ansichten, welche man sich über die Constitution des Apocinchens auf Grund dieser ausserordentlich wahrscheinlichen Voraussetzung bilden kann, scheint uns die folgende die zutreffendste, wenn wir auch nicht verkennen, dass dieselbe noch dringend weiterer Beweise bedarf. Wir nehmen an, das Apocinchen sei ein Derivat des Py-3-Phenylchinolins und zwar ein Homologes eines Phenolchinolins, $C_9H_6N.C_6H_4(OH)$, welches natürlich die Seitenketten in dem Phenolrest enthalten muss. Diese Ansicht gründet sich vor allem auf die grosse Aehnlichkeit des Apocinchens und Homapocinchens mit den synthetisch dargestellten Phenol-Py-3-Chinolinen, welche schon von Koenigs und Nef[1]) betont worden ist. Ferner stützt sich unsere Annahme auf den grossen Widerstand, welchen Apocinchen, Aethylapocinchensäure und Homapocinchen bei energischem Schmelzen mit Kali einer glatten Spaltung in Cinchonin- oder Oxycinchoninsäure einerseits und eine stickstofffreie aromatische Säure andererseits entgegensetzen. Ferner würde sich dann leicht erklären, warum bei der Oxydation von Aethylapocinchen mit Chromsäure, Salpetersäure und Permanganat niemals eine aromatische stickstofffreie Säure unter den Oxydationsproducten aufgefunden werden konnte.

Die Anzahl der Seitenketten im Phenolrest des Apocinchens lässt sich noch nicht genau bestimmen. Keinenfalls können 4 Methylgruppen vorhanden sein, weil das Bromapocinchen das Brom im Phenolrest enthält. Wahrscheinlich ist eine Aethylgruppe im Apocinchen anzunehmen, wie sich aus der Oxydation des Aethylapocinchens, $C_{19}H_{18}N(OC_2H_5)$, zu Aethylapocinchensäure,

$$C_{17}H_{13}N \begin{cases} OC_2H_5 \\ CO_2H \end{cases},$$

ergiebt. Darnach könnte also das Apocinchen sein:

$$\begin{array}{l} C_9H_6N \\ | \\ C_6H_2 \begin{cases} OH \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases} \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_9H_6N \\ | \\ C_6H \begin{cases} OH \\ C_2H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \end{array}.$$

Wir glauben schliesslich noch auf eine andere Consequenz aufmerksam machen zu sollen, welche sich aus der höchst wahrscheinlich zutreffenden Voraussetzung ableiten lässt, dass in dem Apocinchen

[1]) Diese Berichte XX, 623.

$C_9H_6N . C_{10}H_{12} . OH$ der Rest ($C_{10}H_{12} . OH$) einem Homologen des Phenols angehört, ganz unabhängig von der Frage, ob derselbe durch Kohlenstoff des Benzolkerns, wie im Py-3-Phenylchinolin, oder durch Vermittelung anderer Kohlenstoffatome mit dem Chinolinrest verknüpft ist. Wie man leicht sieht, kann der einwerthige Atomcomplex $C_{10}H_{10} . OH$, wenn er einen normalen Benzolrest in sich schliessen soll, keine ungesättigten Kohlenwasserstoffketten enthalten, und es ist daher leicht erklärlich, dass sich das Apocinchen gegen Bromwasserstoffsäure, Brom, schmelzendes Kali u. s. w. wie eine gesättigte Verbindung verhält.

Es liegt nun nahe anzunehmen, dass auch im Cinchen noch ein zweiter Benzolrest, ausserhalb des bei Oxydation Cinchoninsäure liefernden Chinolinkerns, vorhanden ist, und dass bei dem Uebergang des Cinchens in das Apocinchen der Sauerstoff an die Stelle des Stickstoffs tritt, dass also dieses so leicht eliminirbare Stickstoffatom an den zweiten Benzolrest gebunden ist. Dieser Stickstoff kann ausserdem möglicher Weise einem hydrirten Pyridinrest angehören oder er kann zwei Alkyle, etwa zwei Aethyle oder Methyle tragen. Der Abspaltung desselben in Form von Ammoniak müsste also eine Wanderung der Kohlenwasserstoffreste vom Stickstoff an den Kohlenstoff des zweiten Benzolkerns vorausgehen, wie sie Hofmann und Martius bekanntlich bei alkylirten aromatischen Basen nachgewiesen haben.

Wenn nun auch ein ähnlicher Vorgang bei der Umwandlung des Cinchens in Apocinchen wirklich stattfinden mag, so spricht doch die Fähigkeit des Cinchens, mit Leichtigkeit Brom und Bromwasserstoff zu addiren, gegen die sonst naheliegende Annahme, dass dasselbe etwa ein am Stickstoff dialkylirtes Amidophenylchinolin,

$$C_9H_6N . C_6H_4 . N{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5}$$

sein könnte.

Wenn man aus der Existenz eines zweiten Benzolrestes im Apocinchen schliessen will, dass ein solcher auch im Cinchen enthalten ist, so bleibt zur Erklärung[1]) der Additionsfähigkeit des Cinchens kaum etwas Anderes übrig als anzunehmen, dass dieser zweite Benzolrest in theilweise hydrirter Form vorhanden ist. Diese Annahme entspricht nach unserem Dafürhalten am besten dem ganzen Verhalten des Cinchens und der China-Alkaloïde.

München, den 16. August 1887.

---

[1]) Vergl. unsere Mittheilung: Ueber Additionsproducte der China-Alkaloïde.

558. R. Schmitt und F. Engelmann: Ueber Orthooxychinolincarbonsäure.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben die bei der Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf *o*-Oxychinolinnatrium sich bildende Carbonsäure weiter untersucht und ergänzen nunmehr unsere vorläufige Mittheilung [1]).

Zunächst stellten wir das Verhalten der Säure beim Erhitzen im Capillarrohr genauer als früher fest. Bei 237° beginnt die Säure zu schwinden, bei 144—145° ist eine Kohlensäureentwickelung und Destillation von *o*-Oxychinolin bemerkbar, und diese Zersetzung endigt erst bei 150°. Die scheinbare Verflüssigung der Säure ist durch das abgespaltene Oxychinolin bedingt.

Das Ammonsalz scheidet sich in schwach gelblich gefärbten, glänzenden Nadeln aus, wenn die Säure in mässig concentrirtem, warmen Ammoniak gelöst wird und die Flüssigkeit erkaltet. Es lässt sich aus heissem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren und bindet 1 Mol. Wasser. Dieses Krystallwasser, sowie das Ammoniak spalten sich beim Erhitzen des trockenen Salzes auf 120° vollständig ab und die freie Säure bleibt zurück.

0.75438 g verloren bei dieser Temperatur 0.11713 g = 15.52 pCt., während sich der Verlust nach der Formel $C_9H_5N<^{OH}_{COONH_4} + aq$ auf 15.67 pCt. berechnet. Der gesammte Stickstoff des Salzes beträgt 12.50 pCt., gefunden wurden 12.67 pCt.

Das neutrale Baryumsalz, $\left(C_9H_5N<^{OH}_{CO_2}\right)_2Ba + 2aq$, ist in Wasser schwer löslich und fällt beim Zusatz von Chlorbaryum zu der wässerigen Lösung des Ammonsalzes. Am leichtesten erhält man dasselbe, wenn die kochende wässerige Lösung der freien Säure mit Baryumcarbonat neutralisirt wird. Die Schwerlöslichkeit des Salzes nöthigt in verdünnter Lösung zu operiren; beim Erkalten krystallisirt es in langen, seideglänzenden Nadeln aus. Zugleich scheiden sich am Boden des Gefässes und häufig auch an der Oberfläche der Flüssigkeit schöne, wohl ausgebildete Prismen in sehr geringer Menge ab. Beim Umkrystallisiren aus Wasser bleiben diese letzteren vollständig zurück. Das Krystallwasser spaltet sich bei 120° ab, höher erhitzt zersetzt sich das Salz.

Die Analyse der lufttrockenen Verbindung lieferte 43.9 pCt. Kohlenstoff, 3.4 pCt. Wasserstoff und 24.65 pCt. Baryum, während die

---

[1]) Diese Berichte XX, 1218.

Formel die Procentalwerthe: 43.74 Kohlenstoff, 2.93 Wasserstoff und 24.97 Baryum verlangt.

Von den prismatischen Krystallen erhält man nur sehr geringe Mengen, und wir haben bis jest nicht constatiren können, unter welchen Verhältnissen sich dieselben allein bilden. Wird das Salz in viel heissem Wasser gelöst, so krystallisirt das neutrale Salz in den langen Nadeln aus, die Prismen können demnach kein Barytsalz einer isomeren Säure sein. Auch bestätigt dieses das Verhalten der aus dem fraglichen Salz abgeschiedenen freien Säure.

Das basische Baryumsalz, $C_9H_5N<\genfrac{}{}{0pt}{}{O\text{———}}{COO\diagup}Ba$, ist wegen seiner ausserordentlichen Schwerlöslichkeit in Wasser wohl das charakteristischste Salz der Säure. Dasselbe fällt aus sehr verdünnter Lösung des neutralen Salzes beim Zusatz von Barythydrat sofort als amorpher, weissgelber Niederschlag, getrocknet ist es ein gelblich gefärbtes Pulver. Eine Lösung des neutralen Salzes, welche in 100 ccm 0.02 g enthält, färbt sich noch beim Zusatz von Barytwasser sehr stark. Das Salz enthält kein Krystallwasser. Die Analyse lieferte 36.94 pCt. Kohlenstoff, 1.81 pCt. Wasserstoff und 42.00 pCt. Baryum, während sich aus der Formel 37.05 Kohlenstoff, 1.55 Wasserstoff und 42.28 Baryum berechnen.

Ein neutrales Kalksalz lässt sich in gleicher Weise wie das Baryumsalz darstellen; es krystallisirt in sternförmig gruppirten Prismen. Aus der wässerigen Lösung desselben fällt Kalkwasser ein amorphes, basisches Salz. — Die Salze der schweren Metalle sind in Wasser unlöslich und entstehen als amorphe Niederschläge beim Zusatz der betreffenden Salzlösungen zu der Ammonsalzsolution. Das Silbersalz fällt als eine dicke, gallertartige Masse, die getrocknet ein weisslichgelbes Pulver ohne wesentlich krystallinische Structur ist.

Der Phenylester, $C_9H_5N<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CO_2C_6H_5}$, bildet farblose, kurze Prismen, die bei 225—226° schmelzen. Man schmilzt zu seiner Darstellung äquivalente Mengen der Säure und Phenol bei 170° zusammen; hierbei ist theilweise Zersetzung der Säure unter Abspaltung von Kohlensäure nicht zu vermeiden. Nach raschem Erkalten auf 120° lässt man $^1/_3$ Mol. Phosphoroxychlorid langsam zufliessen und erhitzt mehrere Stunden am Rückflusskühler. Das Reactionsproduct wird mit viel Wasser ausgekocht und von den reichlich gebildeten Schmieren durch mehrfaches Filtriren getrennt. Das klare Filtrat bleibt mit einem Ueberschuss von Sodasolution versetzt längere Zeit stehen, und dann erst wird das Gemenge von Oxychinolin und Phenylester abfiltrirt. Beim Auflösen in heisser Salzsäure krystallisirt das Chlorhydrat des Phenylesters aus, während das salzsaure Oxychinolin in

Lösung bleibt. Man hat nur noch nöthig, das Chlorhydrat des Esters durch Natriumcarbonat zu zerlegen und den Ester aus Alkohol umzukrystallisiren. Die Ausbeute ist sehr wenig befriedigend; aus 30 g Säure wurden nur 7 g Ester gewonnen.

0.2183 g gaben 0.5771 g Kohlensäure und 0.0855 g Wasser = 72.10 pCt. Kohlenstoff und 4.35 pCt. Wasserstoff. Die Theorie verlangt 72.45 pCt. Kohlenstoff und 4.15 pCt. Wasserstoff.

Von den Salzen der Säure ist das Chlorhydrat schon früher erwähnt. Durch Umkrystallisiren aus mässig concentrirter Salzsäure lässt es sich leicht reinigen, und da es schon mit kaltem Wasser angerieben in die freie Säure unter Abspaltung der Salzsäure zerlegt wird, so bietet es den einfachsten Weg zur Darstellung der ersteren. Es krystallisirt in ausgezeichneter Weise in grossen Prismen, verliert im Exsiccator über festem Kalihydrat keine Salzsäure.

0.4522 g lieferten 0.2895 g AgCl = 16.2 pCt. Salzsäure, die auch von der Formel verlangt werden.

Zum Nitrat gelangt man, sobald die Carbonsäure mit Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht zusammengerieben und dann im Wasserbade bis höchstens auf 70° erwärmt wird. Die Säure löst sich theilweise, und beim Erkalten der abgegossenen klaren Lösung schiesst aus dem Filtrat das Nitrat in gelben Nadeln an. Durch Wasser wird es wie das Chlorhydrat in die freie Säure unter Abspaltung der Salpetersäure zerlegt.

Lässt man auf die Carbonsäure starke Salpetersäure unter directer Erwärmung einwirken, so spaltet sich Kohlensäure unter Bildung von einem Dinitrooxychinolin ab. Der Process verläuft glatter in Eisessig; nach Beendigung der Reaction giesst man die Flüssigkeit, aus der sich schon die Nitroverbindung theilweise abgeschieden hat, in Wasser, löst den abfiltrirten Niederschlag in heisser Salzsäure und setzt so lange Wasser hinzu, als die Lösung sich erhält. Beim Erkalten krystallisirt dann das Dinitrooxychinolin in goldgelben Blättchen aus.

Dasselbe löst sich schwer in den meisten Flüssigkeiten, am leichtesten noch in Nitrobenzol. Es zerlegt die Alkalicarbonate sehr leicht unter Bildung der betreffenden Alkalisalze. Es schmilzt unter Gasentwickelung und Schwärzung bei 276°.

Bei der Analyse wurden 46.19 Kohlenstoff, 2.27 Wasserstoff und 17.88 pCt. Stickstoff gefunden. Die Formel fordert 45.95 Kohlenstoff, 2.12 Wasserstoff und 17.87 pCt. Stickstoff.

Wahrscheinlich ist es mit dem von Bedall und O. Fischer schon dargestellten identisch[1]).

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1368.

Zu einer Mononitrooxychinolincarbonsäure, $C_9H_4NO_2<^{OH}_{CO_2H}$, gelangten wir, sobald wir das durch Absaugen von Salpetersäure möglichst befreite Nitrat der Carbonsäure mit der doppelten Menge Eisessig in einem Kolben unter fortwährendem Umschütteln auf dem Wasserbade digerirten. Nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit, und unter starker Wärmeentwickelung tritt die Reaction ein. Nach dem Erkalten filtrirt man die am Boden liegende braune Masse ab und wäscht mit Eisessig so lange, bis die Substanz hellgelb erscheint. Diese noch unreine Mononitrooxychinolincarbonsäure wird in concentrirter Salzsäure gelöst und dann Wasser zugesetzt, bis Trübung eintritt, beim Erkalten krystallisirt die Säure in gelben, glasglänzenden Nadeln aus. Der Process verläuft jedoch nicht glatt, aus 100 g Carbonsäure wurden nur 60 g rohe Nitrosäure und nur 30 g Nadeln erhalten.

Die Monitro-*o*-oxychinolincarbonsäure löst sich nur in Eisessig aber auch hierin schwer, leicht in concentrirter Salzsäure, sowie in Alkalien und deren Carbonaten unter Salzbildung, von denen das Ammonsalz sich durch leichte Krystallisation auszeichnet. Mit Säuren verbindet sie sich nicht. Beim Erhitzen im Capillarrohr tritt bei 200° unter Entwickelung von Kohlensäure Zerlegung ein.

Die Analyse lieferte folgende procentale Zusammensetzung: 51.2 Kohlenstoff, 2.77 Wasserstoff und 12,5 pCt. Stickstoff. Die Mononitrosäure fordert 51.66 Kohlenstoff, 2.58 Wasserstoff und 12.0 pCt. Stickstoff.

Mononitro-*o*-oxychinolin, $C_9H_5(NO_2)N(OH)$. Eine glatte Abspaltung der Kohlensäure gelingt, wenn man die Nitrocarbonsäure in einem Kolben in Glycerin suspendirt und im Oelbade auf 200° erhitzt. Wird hierauf überhitzter Wasserdampf eingeleitet, so spaltet sich die Kohlensäure ab, das Nitrooxychinolin verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und condensirt sich im vorgelegten Kühler in schönen gelben Nadeln. Es schmilzt bei 173°, löst sich leicht in Eisessig und heisser Salzsäure, schwer in Alkohol und Aether.

Bei der Analyse wurden gefunden: 56.7 Kohlenstoff, 3.35 Wasserstoff und 14.9 pCt. Stickstoff. Das Mononitrooxychinolin verlangt 56.84 Kohlenstoff, 3.16 Wasserstoff und 14.74 pCt. Stickstoff.

Mit der Untersuchung der Nitrocarbonsäure und des Monitroxychinolins ist im Augenblick Herr Kürzel beschäftigt und hat schon festgestellt, dass das aus dem Monitrooxychinolin resultirende Amin durch Chlorkalksolution in ein Chlorchinonimid überzuführen ist. Demnach befindet sich die Nitrogruppe zum Hydroxyl sowohl in der Nitrocarbonsäure, als auch im Nitroxychinolin in der Parastellung und das Carboxyl in der Carbonsäure höchstwahrscheinlich in der Orthostellung zum Hydroxyl, wie vorauszusehen war. Weiter studirten

wir noch das Verhalten unserer *o*-Oxychinolincarbonsäure bei der Bromirung.

Wird die in Eisessig suspendirte Säure mit 2 Molekülen Brom bei Siedetemperatur versetzt und einige Zeit gekocht, so scheiden sich beim Eingiessen in Wasser gelbe Massen aus. Abfiltrirt werden dieselben öfters mit viel Wasser ausgekocht, es bleibt dann das Dibromoxychinolin ungelöst. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig schiesst es in glasglänzenden, farblosen Nadeln an.

0.4102 g lieferten 0.5103 g Bromsilber = 53.22 pCt. Die Formel $C_9H_5Br_2NO$ fordert 52.80 pCt.

Da das Dibromoxychinolin bei 195—96° schmilzt und seine Löslichkeitsverhältnisse ganz übereinstimmen mit dem Dibromoxychinolin, welches Bedall und O. Fischer durch directe Bromirung aus dem *o*-Oxychinolin darstellten (diese Berichte XIV, 1368), so sind zweifellos die beiden identisch. Auch Lippmann und Fleissner haben dasselbe aus ihrer *o*-Oxychinolincarbonsäure erhalten.

Monobromoxychinolincarbonsäure: $C_9H_4BrN<^{OH}_{CO_2H}$, bildet sich gleichzeitig bei oben beschriebener Einwirkung des Broms auf die Säure; da dieselbe in Wasser löslich ist, geht sie beim Auskochen der bromirten Producte in die heissen Laugen vom Dibromoxychinolin und krystallisirt beim Erkalten aus. Sobald man bei diesem Process statt zwei ein Mol. Brom anwendet, so bildet sich fast nur die einfach bromirte Säure. Die durch Eingiessen in kaltes Wasser abgeschiedene Masse löst man am besten in heisser Salzsäure, beim Erkalten krystallisirt dann das Chlorhydrat der Monobromsäure in wohl ausgebildeten tafelförmigen Krystallen aus, die geringen Mengen Dibromoxychinolin bleiben in Lösung. Das Chlorhydrat zerlegt sich beim Kochen mit Wasser. Die Salzsäure spaltet sich leicht ab, und die freie Säure scheidet sich in verfilzten, citronengelben Nadeln aus.

Sie ist wasserfrei und schmilzt im Capillarrohr unter Kohlensäureentwickelung bei 233—235°. Im Kolben in grösserer Menge erhitzt beginnt die Zersetzung schon bei 200°.

0.3268 g lieferten 0.229 g Bromsilber = 29.97 pCt. Brom, nach der Berechnung müssten es 29.85 pCt. sein.

Monobromoxychinolin, C_9H_6BrNO, bleibt nach der Zerlegung der Monobromsäure bei 200° quantitativ zurück. Der Rückstand löst sich in verdünnter Salzsäure, übersättigt man dann die Lösung mit Natriumcarbonat und kocht sie, so geht das Monobromoxychinolin mit den Wasserdämpfen vollständig über und lagert sich im vorgelegten Kühler ab.

Es löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und krystallisirt in weissen Nadeln, die im Aussehen dem *o*-Oxychinolin vollkommen ähnlich sind. In Wasser ist es unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 119—120°.

0.4771 g lieferten 0.4016 Bromsilber = 36.01 pCt. Brom, während sich 35.71 pCt. berechnen.

Dresden, im September. Org. chemisch. Laboratorium des Polytechnikums.

---

559. R. Schmitt und J. Altschul: Ueber Paraoxychinolincarbonsäure.

(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die quantitative Umsetzung des *o*-Oxychinolinnatriums in *o*-oxychinolincarbonsaures Natrium, so bald das Chinophenolat der Einwirkung von Kohlensäure bei starkem Druck und hoher Temperatur ausgesetzt wird[1]), liess erwarten, dass auch auf diese Weise das Paraoxychinolinnatrium in das Natriumsalz einer Paraoxychinolincarbonsäure sich umlagern werde. Wir behandelten deshalb das trockene Natriumparachinophenolat in einem Autoclaven mit einem Ueberschuss von flüssiger Kohlensäure und steigerten allmählig die Temperatur bis 175°. Allein selbst nach 8stündigem Erhitzen entwich beim Oeffnen des Ventiles, nach dem Erkalten, alle Kohlensäure und das unveränderte Phenolat blieb zurück.

Reactionsfähiger erwies sich das *p*-Oxychinolinkalium. Dasselbe verwandelt sich bei gleicher Behandlung im Autoclaven mit Kohlensäure fast quantitativ in ein *p*-oxychinolincarbonsaures Kalium, sobald der beschickte Autoclav 6—7 Stunden lang auf 170° erhitzt wird.

Das trockene Kaliumphenolat erhielten wir als krystallinisches Pulver, indem wir die äquivalente Menge von *p*-Oxychinolin in einer titrirten alkoholischen Kalilauge auflösten, dann auf dem Wasserbad verdampften und die Salzmasse so lange im Wasserstrom bei 160° trockneten, als Gewichtsabnahme stattfand.

Den fast quantitativen Verlauf der Einwirkung der Kohlensäure bei 170° nach der Gleichung:

$$C_9H_6NOKa + CO_2 = C_9H_5N<^{OH}_{CO_2Ka}$$

constatirten wir durch die Gewichtszunahme des Kaliumchinophenolats nach der Reaction.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1217.

20 g hatten statt 4.8 g 5.0 g Kohlensäure und 52 g hatten statt 12.5 g 11.5 g Kohlensäure aufgenommen.

Das Reactionsproduct löst sich leicht in Wasser, und beim vorsichtigen Zusatz von Salzsäure fällt die *p*-Oxychinolincarbonsäure als weisse, flockige Masse aus, die sich beim Erwärmen in überschüssiger Salzsäure wieder auflöst, und beim Erkalten schiesst dann das Chlorhydrat der Säure in langen Nadeln an. Dieses Verhalten entspricht ganz dem der *o*-Oxychinolincarbonsäure auch insofern, als das salzsaure Salz sich in mässig verdünnter, heisser Salzsäure leicht umkrystallisiren lässt und beim Behandeln mit warmem Wasser die Salzsäure sich völlig abspaltet.

Auf diese Weise gelangten wir auch hier sehr leicht zur vollkommen reinen Säure.

Paraoxychinolincarbonsäure

lässt sich aus viel heissem Wasser umkrystallisiren, sie scheidet sich aber nur in gelblichweissen Flocken ab, die aus mikroskopischen Prismen bestehen. Wie in heissem Wasser ist sie auch in Alkohol, Aether und Benzol sehr schwer löslich. Deshalb bietet das Verhalten des Chlorhydrats den einfachsten Weg zur Reinigung der Säure. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid entschieden roth, sie zersetzt sich unter Schmelzung bei 203—204° glatt in *p*-Oxychinolin und Kohlensäure. — Sie bindet kein Krystallwasser.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

63.11 pCt. Kohlenstoff, 3.95 pCt. Wasserstoff und 7.6 pCt. Stickstoff, während die Formel: $C_9H_5N<\begin{smallmatrix}OH\\CO_2H\end{smallmatrix}$ 63.48 pCt. Kohlenstoff, 3.7 pCt. Wasserstoff und 7.41 pCt. Stickstoff verlangt.

Die *p*-Oxychinolincarbonsäure bildet sowohl mit Säuren, als auch mit Basen gut krystallisirende Salze, von denen die letzteren die beständigeren sind.

Das *p*-Oxychinolincarbonsäure-Chlorhydrat lässt sich auf die oben beschriebene Weise rein in farblosen, langen Nadeln darstellen, welche sich leicht grün färben. Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt es in dicken, kurzen Prismen an. Das durch Abpressen von der Salzsäure befreite Salz kann ohne Zersetzung im Exsiccator über Kalihydrat getrocknet werden, die Salzsäure wird aber, wie schon angegeben, beim Behandeln mit heissem Wasser unter Ausscheidung der freien Säure vollkommen abgespalten.

Bei der Chlorbestimmung lieferten 0.3885 g 0.2553 g Chlorsilber = 16.70 pCt. Salzsäure, die Formel $C_9H_5N<\begin{smallmatrix}OH\\CO_2H\end{smallmatrix} \cdot HCl$ verlangt 16.22 pCt.

Das Chlorhydrat bildet ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz, welches sich wegen seiner schweren Löslichkeit in Wasser leicht darstellen lässt.

p-Oxychinolincarbonsäure-Nitrat.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Säure gegen Salpetersäure. Während die *o*-Oxychinolincarbonsäure, aus *o*-Oxychinolinnatrium und Kohlensäure gewonnen, beim Erwärmen selbst mit verdünnter Salpetersäure sofort unter Bräunung der Flüssigkeit und Entwicklung von Kohlensäure in Dinitrooxychinolin sich umsetzt, kann die Parasäure mit Salpetersäure von 1.35 ohne Nitrirung bei mässiger Wärme digerirt werden. Die Parasäure löst sich dabei auf, und beim Erkalten krystallisirt deren Nitrat in grossen weissen Nadeln aus, welches sich als solches schon durch sein Verhalten gegen Wasser ausweist. Gleich wie das Chlorhydrat zerlegt es sich hierbei in die freie Säure, deren Zersetzungspunkt unverändert festgestellt wurde, unter Abspaltung von Salpetersäure.

Erhitzt man aber die Lösung des Nitrates in Salpetersäure bis zum Aufkochen, so erfolgt eine lebhafte Kohlensäureentwicklung, die Flüssigkeit färbt sich gelb, und beim Erkalten krystallisiren gelb-rothe Prismen aus. Dieselben werden ebenfalls, wie das Nitrat der Säure, beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Salpetersäure zerlegt, während gleichzeitig sich schöne gelbe Nadeln ausscheiden. Da durch eine Analyse der Stickstoffgehalt = 15.55 pCt. festgestellt wurde, so mussten die gelben Nadeln ein Mononitrooxychinolin sein und die bei der Nitrirung direct resultirenden gelbrothen Prismen dessen Nitrat.

Das Verhalten sowohl des freien Nitrokörpers, sowie auch seines Nitrats stimmt mit dem *p*-Oxymononitrochinolin, welches Skraup[1]) durch directe Nitrirung des *p*-Oxychinolins dargestellt hat, vollkommen überein, nur liegt der Schmelzpunkt um 3^0 niedriger, wir fanden ihn bei 136^0, während Skraup $139-140^0$ als Schmelzpunkt angiebt.

Das Ammonsalz der *p*-Oxychinolincarbosäuren krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, wenn man die freie Säure in concentrirtem Ammoniak in der Wärme löst, beim Erkalten aus. Dasselbe enthält nach dem Trocknen im Exsiccator noch $^1/_2$ Mol. Wasser. Es löst sich leicht in heissem Wasser, die wässerige Lösung zerfällt aber bei längerem Kochen, das Ammoniak raucht ab und die freie Säure scheidet sich aus. Beim Erhitzen des trockenen Salzes auf 110^0 bleibt die freie Säure ebenfalls zurück, während Ammoniak und Wasser sich verflüchtigen.

0.3196 g verloren bei 110^0 0.0387 = 12.1 pCt., nach der Formel: $C_{10}H_7NO_3NH_3 + {}^1/_2aq$ musste der Verlust 12.09 pCt. betragen.

Das Baryumsalz lässt sich leicht darstellen, wenn man 2 Aequiv. der Säure und 1 Aequiv. Baryumcarbonat in kochendes Wasser einträgt, beim längeren Kochen tritt Lösung ein und nach dem Er-

---

[1]) Monatsh. für Chem. 1882, 552.

kalten krystallisirt das neutrale Salz mit 2 Mol. Krystallwasser $\left(C_9H_5N{<}{}^{OH}_{COOH}\right)_2 Ba + 2aq$ in farblosen Nadelbüscheln aus, die lufttrocken eine sehr lockere, krystallinische Masse bilden. Das Krystallwasser entweicht erst bei 135°, höher erhitzt färbt es sich intensiv blaugrau.

Bei der Baryumbestimmung lieferten 0.1551 g lufttrockenes Salz 0.0654 pCt. Baryumsulfat = 24.82 pCt. Baryum, die obige Formel verlangt 25.1 pCt.

Ferner nahmen 0.3869 g bei 135° um 0.0246 g = 6.33 pCt. Wasser ab, während sich 6.55 pCt. berechnen.

Der wässrigen Lösung dieses neutralen Salzes mangelt vollständig die Eigenschaft, bei Zusatz von Barytwasser ein in Wasser schwer lösliches basisches Baryumsalz zu bilden, durch welche Reaction die wässrige Lösung des neutralen *o*-oxychinolincarbonsauren Baryums so ausgezeichnet ist, die sich deshalb noch bei sehr grosser Verdünnung mit Barytwasser trübt.

Während wir noch mit der Untersuchung der Säure beschäftigt waren, erschien die Publication von Lippmann und Fleissner über die Synthese der Oxychinolincarbonsäuren.[1]) Die Forscher haben ebenfalls eine *p*-Oxychinolincarbonsäure durch Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Paraoxychinolinnatrium in alkalisch-wässriger Lösung dargestellt. Nach der Charakteristik der freien Säuren und deren Salze ist die auf diesem umständlicheren und wenig ergiebigen Weg erhaltene Säure mit der unserigen identisch. Es ist dieses um so bemerkenswerther, da die beiden Herren durch dieselbe Reaction aus dem *o*-Oxychinolin eine Säure dargestellt haben, welche mit der *o*-Oxychinolincarbonsäure, die bei der Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf *o*-Oxychinolinnatrium entsteht, nur isomer ist. Lippmann und Fleissner haben die *p*-Oxychinolincarbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Chinolinsäure übergeführt und betrachten sie deshalb als Paraoxychinolinbenzcarbonsäure. Auch wir sind damit beschäftigt, über die Constitution der Säure näheren Aufschluss zu erlangen und hoffen dieses zu erreichen durch Feststellung der Constitution des Skraup'schen Mononitroparaoxychinolins, denn es scheint uns kein Zweifel, dass die Nitrogruppe bei der Nitrirung der Parasäure die Stelle des Carboxyls einnimmt.

Dresden. Organisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 1887, 322.

560. R. Schmitt und E. Burkard: Ueber Naphtolcarbonsäuren.

(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Abhandlung von R. Nietzki und A. L. Guitermann[1]) über Naphtolcarbonsäuren veranlasst uns zur Publication folgender Notiz. Die bezüglichen Arbeiten sind von uns schon vor langer Zeit ausgeführt worden.

Die quantitative Umsetzung des trockenen Phenolnatriums durch flüssige Kohlensäure in salicylsaures Natrium[2]) veranlasste uns, die Anwendbarkeit dieser Synthese bei α- und β-Naphtol zu studiren.

Durch Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf absolut trockenes α-Naphtolnatrium und nachheriges Erhitzen auf 130° im Autoclaven wird die

α-Naphtolcarbonsäure vom Schmp. 187°

gebildet, welche in ihren Eigenschaften mit der von Eller und Schaeffer[3]) beschriebenen α-Oxynaphtoësäure vollkommen übereinstimmt. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchloridlösung blau mit einem Stich in's Grüne gefärbt. Die von Nietzki angeführte grosse Zersetzbarkeit dürfte sich aber wohl nur auf die später zu besprechende β-Säure beziehen, da doch die α-Naphtolcarbonsäure sich bei langem heftigen Kochen mit Wasser nur ganz partiell in Kohlensäure und α-Naphtol spaltet und aus Wasser, in dem sie ausserordentlich schwer löslich ist, mit unverändertem Schmelzpunkt auskrystallisirt. Da wir uns durch das angeführte Verfahren, welches gegenwärtig in der Salicylsäurefabrik Dr. von Hayden Nachfolger in Radebeul im Grossen ausgeführt wird, leicht beliebige Quantitäten dieser Säure darstellen konnten, unternahmen wir es, die Salze und Derivate derselben eingehend zu untersuchen.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6OHCOONa$, krystallisirt aus Wasser in grossen, dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen mit 3 Molekülen Krystallwasser, aus 90procentigem Alkohol wasserfrei in gut ausgebildeten rhombischen Blättchen.

Das Ammonsalz, $C_{10}H_6OHCOONH_4$, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus Wasser, wie auch aus verdünntem Alkohol in wasserfreien langen Nadeln.

Das Kalksalz, $(C_{10}H_6OHCOO)_2Ca$, und das Barytsalz, $(C_{10}H_6OHCOO)_2Ba$, zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit aus, lassen sich aber aus Wasser oder sehr verdünntem Alkohol in

---

[1]) Diese Berichte XX, 1274.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 31, 410.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 152, 277 und 291.

langen Nadeln krystallisirt erhalten. Besonders hervorzuheben ist, dass beide Salze kein Krystallwasser binden.

Das Blei- wie auch das Silbersalz sind als in Wasser äusserst schwer lösliche, mikrokrystallinische Niederschläge charakterisirt.

Der Methylester, $C_{10}H_6OHCOOCH_3$, Schmp. 78°, und der Aethylester, $C_{10}H_6OHCOOC_2H_5$, Schmp. 49°, bilden sich bei mehrstündigem Erhitzen der Säure mit Methyl- resp. Aethylalkohol und Schwefelsäure.

Der Phenylester, $C_{10}H_6OHCOOC_6H_5$, Schmp. 96°, wird vortheilhaft nach der von R. Seiffert[1]) für Salol angegebenen Methode gewonnen.

Von den Derivaten dieser Säure hat der eine von uns dargestellt und untersucht:

1. Die Acetyl-α-naphtolcarbonsäure,

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}OCOCH_3\\COOH\end{matrix}, \text{ Schmp. } 158^0,$$

und Salze derselben.

2. Die Monobrom-α-naphtolcarbonsäure,

$$C_{10}H_5BrOHCOOH, \text{ Schmp. } 238^0,$$

und Salze derselben.

3. Die Mononitro-α-naphtolcarbonsäure,

$$C_{10}H_5(OH)COOH \,.\, NO_2, \text{ Schmp. } 202^0.$$

Diese liefert mit Kalk erhitzt β-Nitro-α-naphtol, erweist sich also als Meta-nitrosubstitutionsproduct.

4. Die *m*-Amido-α-naphtolcarbonsäure,

$$C_{10}H_5(OH)COOHNH_2,$$

zerlegt sich vor dem Schmelzpunkt über 200°.

5. Die *m*-Diazonaphtolcarbonsäure,

$$C_{10}H_5\begin{array}{l}/OH\\-COO\\\backslash N=N\end{array}\!\!> .$$

6. Die *p*-Azo-sulfurylbenzol-α-naphtolcarbonsäure,

$$\begin{array}{l}\quad /SO_3H\\ C_6H_4 \qquad\qquad\quad /OH\\ \quad\backslash N:N\,.\,C_{10}H_5\\ \qquad\qquad\qquad\quad \backslash COOH\end{array}$$

Letztere giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorid eine

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1355.

7. Amido-α-naphtolcarbonsäure, die sich kaum von der obigen als Metasubstitution aufgefassten Amidosäure unterscheidet. Sie zersetzt sich wie diese vor dem Schmelzpunkt oberhalb 200°.

In Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie ausserordentlich schwer löslich, ausgenommen in verdünntem Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, und wird aus dieser Lösung durch Einleiten von Salzsäure, aber ohne diese zu binden, in farblosen, gut ausgebildeten prismatischen Nadeln gefällt.

Durch salpetrige Säure wird auch diese Verbindung in die Diazosäure,

$$C_{10}H_5\begin{cases} OH \\ COO \\ N{=}N \end{cases}\!\!>\;.$$

übergeführt, welche sich der entsprechenden Metaverbindung analog verhält.

Der einzige wesentliche Unterschied, der zwischen den beiden Säuren festgestellt werden konnte, besteht in den verschiedenen Schmelzpunkten der aus den beiden Amidosäuren dargestellten Acetylverbindungen. Die acetylirte *m*-Amido-α-naphtolcarbonsäure schmilzt bei 185°; die entsprechende Paraverbindung bei 195°.

Bei Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf trockenes β-Naphtolnatrium und Erhitzen im Autoclaven auf 130° ist die Gewichtszunahme beinahe die theoretische. Bei der Aufarbeitung des Natriumsalzes auf freie Säure hat man aber stets erhebliche Verluste, bedingt durch die ausserordentlich grosse Zersetzbarkeit der gebildeten

β-Naphtolcarbonsäure.

Sie schmilzt bei raschem Erhitzen bei 156—157°; bei langsamem Erhitzen beginnt schon bei 124—128° eine regelmässige Kohlensäureentwicklung; quantitativ findet der Zerfall in β-Naphtol und Kohlensäure bei längerem Kochen mit Wasser statt.

Zur Trennung der Säure vom β-Naphtol behandelt man das Gemenge in der Kälte mit kohlensaurem Ammon und fällt mit Salzsäure. Beim Umkrystallisiren der β-Säure aus Alkohol ist die Temperatur nicht über 30—40° zu steigern, sonst tritt Kohlensäureentwicklung ein.

Die Eigenschaften dieser β-Naphtolcarbonsäure[1]) stimmten in ihrem Verhalten vollständig überein mit der von G. Kauffmann[2]) beschriebenen, durch Oxydation des β-Naphtolaldehyds dargestellten β-Oxynaphtoësäure.

Die Salze sind etwas beständiger als die freie Säure.

---

[1]) Diese Säure wird jetzt auch im Grossen in der Salicylsäurefabrik Radebeul dargestellt. R. Schmitt.

[2]) Diese Berichte XV, 804.

Wir haben dargestellt und analysirt:

Das Ammonsalz, $C_{10}H_6OHCOONH_4$, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und in gelben Nadeln krystallisirt.

Das Kalksalz, $(C_{10}H_6OHCOO)_2Ca$, das Barytsalz, $(C_{10}H_6OHCOO)_2Ba$, und das Silbersalz, $C_{10}H_6OHCOOAg$, welche von den entsprechenden Salzen der α-Naphtolcarbonsäure wenig verschieden sind.

Der Aethylester, $C_{10}H_6OHCOOC_2H_5$, Schmp. 55°, der Methylester, $C_{10}H_6OHCOOCH_3$, Schmp. 76°, wurden erhalten bei längerem Stehenlassen des Natriumsalzes der Säure mit Jodäthyl resp. Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung dieser Säure rein blau.

Unsere Versuche, mittels der Kolbe'schen Salicylsäuresynthese zu einer β-Oxynaphtoësäure zu gelangen, blieben bei Temperaturen von 100—130° erfolglos, wie dies auch schon Schaeffer[1]) festgestellt hat. Bei höherer Temperatur erhielten wir in geringer Menge eine Oxycarbonsäure und als wir die Temperatur bis 280—290° steigerten, absorbirte das feingepulverte β-Naphtolnatrium sehr rasch Kohlensäure unter Naphtolabspaltung. Nachdem die Kohlensäure nicht mehr absorbirt wurde, liessen wir das Reactionsproduct im Kohlensäurestrom erkalten. Letzteres erwies sich als ein Gemenge von Naphtol, unzersetztem Naphtolnatrium und dem Natriumsalz der Oxycarbonsäure.

Die Trennung gelang in leichter Weise durch Anwendung von kohlensaurem Ammon.

Die auf beschriebene Weise dargestellte β-Naphtolcarbonsäure zeichnet sich durch ausserordentliche Beständigkeit aus. Sie schmilzt unzersetzt bei 216°; krystallisirt aus Wasser in prachtvoll glänzenden rhombischen, gelbgefärbten Blättchen. Sie ist wenig löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Toluol, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Säure blau. — Sie ist von den drei bekannten β-Naphtolcarbonsäuren entschieden verschieden. W. Harmsen erwähnt[2]) die Darstellung einer β-Oxynaphtoësäure unter obigen Verhältnissen, charakterisirt aber die Säure nicht.

Wir behalten uns vor, auch diese Säure näher zu untersuchen und werden in Kurzem in einer ausführlichen Abhandlung eingehend die aufgeführten 3 Naphtolcarbonsäuren und ihre Stellung zu den anderen 4 bekannten Naphtolcarbonsäuren besprechen.

Dresden, im September. Organisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 152, 291.

[2]) D. R.-P. 22707.

561. R. Schmitt und Curt Kretzschmar: Ueber Paradiphenoldicarbonsäure.

(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Natriumsalz der *p*-Diphenoldicarbonsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5<^{OH}_{CO_2Na} \\ | \\ C_6H_5<^{CO_2Na}_{OH} \end{array}$$

entsteht, sobald das Natriumdiphenolat mit Kohlensäure unter starkem Druck bei 200° behandelt wird.

Das *p*-Diphenol stellten wir uns leicht nach den Angaben von Griess (Jahresbericht 1866, 401) aus dem Benzidin vermittelst salpetriger Säure dar. Durch Neutralisation desselben mit titrirter alkoholischer Natronlauge, Eindampfen und Erhitzen des Salzes bei 180° im Wasserstoffstrom erhält man das Diphenolnatrium in dem zur Reaction geeigneten Zustand. 223 g wurden mit 200 g flüssiger Kohlensäure in einem Autoklaven durchschüttelt und dann 9 Stunden auf 200° erhitzt. Das Salz hatte bis dahin erst 74 g Kohlensäure aufgenommen, es absorbirte aber noch weitere 10 g, als die Masse, nachdem sie vorher fein zerrieben war, nochmals mit 124 g Kohlensäure 9 Stunden im Autoclaven bei 200° behandelt wurde. Die 223 g hatten also 84 g statt 85.3 g, wie die Reactionsgleichung: $C_{12}H_8O_2Na_2 + 2CO_2 = C_{14}H_8O_6Na_2$ verlangt, aufgenommen.

Das Rohproduct löst sich bis auf einen kleinen kohligen Rest in Wasser mit dunkelbrauner Farbe. Zur Entfärbung wurde die Lösung mit Thierkohle behandelt und dann mit Aether durchschüttelt, um das Diphenol, welches sich immer bei der Reaction in kleinen Mengen zurückbildet, zu entfernen. Aus der schwach gelblich gefärbten Lösung des Natriumsalzes fällt dann durch Salzsäure die freie Säure als weisse, flockige Masse aus. Dieselbe wurde in kochendem 95 grädigem Alkohol gelöst und während des Siedens so viel Wasser zugegossen, bis Trübung entstand, beim Erkalten scheidet sich die reine Säure als weisser krystallinischer Niederschlag aus, der aus sehr kleinen mikroskopischen Nadeln besteht. Sie schmeckt schwach bitter, ist schwer löslich in Wasser — 100 ccm Wasser lösen bei 15° nur 0.0052 g der Säure — und fast unlöslich in Benzol und Chloroform, dahingegen leicht in Aether, Holzgeist und Alkohol. Sie schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 131°, mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Wasser, in welchem etwas Säure suspendirt ist, färbt sich durch Eisenchlorid blauviolett, beim Erwärmen schmutzbraun. Die Lösung des Natronsalzes wird durch dieses Reagens tief blau gefärbt, und es scheiden sich indigoblaue Flocken ab.

I. 0.2181 g verbrannt lieferten 0.491 g Kohlensäure und 0.0768 g Wasser.
II. 0.2454 g » » 0.5529 g » und 0.0842 g Wasser.

Daraus berechnen sich:

I. 61.39 pCt. Kohlenstoff und 3.91 pCt. Wasserstoff und II. 61.44 pCt. Kohlenstoff und 3.81 pCt. Wasserstoff, während die Formel 61.32 pCt. Kohlenstoff und 3.64 pCt. Wasserstoff verlangt.

Wir sind mit der weiteren Untersuchung der Säure beschäftigt. Zugleich sei bemerkt, dass in unserem Laboratorium Versuche im Gange sind, um auf dieselbe Weise auch die Dicarbonsäuren der isomeren Diphenole darzustellen.

Dresden, im September.

Organ. chem. Laboratorium des Polytechnikums.

---

562. Ludwig Hoffmann und Gerhard Krüss: Ueber die Sulfide des Goldes.

[II. Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem machten wir Mittheilung über die Darstellung und Eigenschaften eines Goldsulfürs von der Zusammensetzung Au_2S und möchten im Folgenden über die Resultate einer Untersuchung des Auroaurisulfides, sowie über die des Berzelius'schen Aurisulfides berichten.

II. Auroaurisulfid.

Oberkampf[1]) stellte durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aurichloridlösung als Erster eine Schwefelverbindung des Goldes dar, welche er Goldsulfürsulfid benannte, da die Analyse derselben Werthe ergab, welche ungefähr mit den für die Formel Au_2S_2 berechneten Zahlen übereinstimmten. Auch Levol[2]) und Fellenberg[3]) analysirten das Oberkampf'sche Auroaurisulfid, fanden jedoch hierbei Werthe von 80.4, 85.4 oder 81.5 pCt. Gold, während die Formel Au_2S_2 86.1 pCt. Gold verlangt. Ein Sulfid von der Zusammensetzung Au_2S_3 würde einen Goldgehalt von 80.4 beanspruchen.

---

[1]) Annal. Chim. Phys. 80, 140.

[2]) Annal. Chim. Phys. [3], 30, 356; Jahresber. 1850, 333.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 50, 71.

Durch die schwankenden Resultate dieser Untersuchungen konnten also bis jetzt durchaus noch nicht zwingende Beweise für die wirkliche Existenz eines Goldsulfürsulfides geliefert werden. Nach obigen Analysen ist man gerade so gut zu der Annahme berechtigt, dass Oberkampf's Goldsulfürsulfid vielleicht ein Gemisch wechselnder Zusammensetzung von Aurosulfid mit einem eventuellen Aurisulfid sei. Schliesslich geht aus den zuletzt über Schwefelverbindungen des Goldes von Schrötter und Priwoznik[1]) ausgeführten Untersuchungen hervor, dass es auch diesen Autoren nicht möglich war, ein Auroaurisulfid von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Dieses gelingt jedoch in der That, wenn man in folgender Weise verfährt.

Neutrale Aurichloridlösung wurde in der Kälte durch Schwefelwasserstoff gefällt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos war, das entstandene Schwefelgold hierauf abfiltrirt und mit Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction. Den Niederschlag behandelte man dann mit absolutem Alkohol, wasserfreiem Aether, sowie mit Schwefelkohlenstoff und verdrängte letzteren wiederum durch Aether. Das Auswaschen darf nicht auf dem Filter, sondern muss durch das früher beschriebene Aufschlämmen geschehen, denn nur auf diese Weise lässt sich beigemengter Schwefel ziemlich vollständig aus dem gefällten Sulfide entfernen. Dieses ist wahrscheinlich auch der Grund, weshalb Oberkampf, Levol und Andere mehr Schwefel im Goldsulfid fanden als der Formel Au_2S_2 entspricht.

Es wurden zwei getrennte Versuche angestellt, bei denen ausser der Zusammensetzung des entstandenen Niederschlages auch die Menge der bei der Reaction gebildeten Schwefelsäure ermittelt wurde:

Versuch I.

Das Filtrat des Goldsulfids lieferte mit Chlorbaryum gefällt 0.1871 g Baryumsulfat. Das Sulfid selbst ergab 1.2821 g Gold und 1.5263 g Baryumsulfat.

Versuch II.

Im Filtrat des Sulfids wurden gefällt 0.2727 g schwefelsaurer Baryt; das Goldsulfid selbst lieferte 1.9310 g Gold und 2.3213 g Baryumsulfat,

In 100 Theilen Goldsulfid wurden also gefunden:

	Ber. für Au_2S_2	Gefunden I.	Gefunden II.
Au	86.01	85.92	85.80 pCt.
S	13.99	14.08	14.20 »

[1]) Sitzungsberichte der kaiserlich. Akademie der Wissenschaften in Wien 1874, 165.

Hieraus geht hervor, dass in der That ein Auroaurisulfid existirt. Es ist ferner ersichtlich, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Goldchloridlösung Schwefelsäure gebildet wird, was schon Levol, jedoch nur qualitativ constatirte. Levol hielt es für wahrscheinlich, dass hierbei folgender Vorgang sich vollziehe:

$$8 AuCl_3 + 9 H_2S + 4 H_2O = 4 Au_2S_2 + 24 HCl + H_2SO_4.$$

Obige Versuche bringen für die Richtigkeit dieser Annahme zugleich die quantitativen Belege, denn es wurden Schwefelsäuremengen in dem Filtrate gefunden, welche übereinstimmen mit den gemäss den ausgefällten Mengen von Auroaurisulfid nach obiger Gleichung berechneten Quantitäten Schwefelsäure:

Berechnete Gramme $BaSO_4$		Gefundene Gramme $BaSO_4$	
I.	II.	I.	II.
0.1894	0.2853	0.1871	0.2727

In beiden Fällen wurde etwas weniger Baryumsulfat gefunden, da trotz der absichtlich angewandten grossen Verdünnung der Goldchloridlösung der Schwefelwasserstoff während der Fällung des Au_2S_2 die gebildete Schwefelsäure in geringer Menge zersetzt hatte.

Da jetzt in der That reines Auroaurisulfid zur Verfügung stand, so wurden die Eigenschaften desselben etwas eingehender untersucht.

Auroaurisulfid besitzt im trockenen Zustande eine vollkommen schwarze Farbe und ist feucht, im auffallendem Licht ebenfalls tief schwarz. Fein vertheilte Flocken desselben lassen das Licht mit rothbrauner Farbe durch. Auf Porcellan giebt das Au_2S_2 einen schwarzen Strich. Im Röhrchen erhitzt verflüchtigt sich ein Theil des Schwefels als schweflige Säure, der übrige Schwefel destillirt als solcher in den kälteren Theil des Rohres. Eingehendere Versuche zeigten, dass zwei Gramm eines über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Auroaurisulfids erst bei 130° vollständig ihr Wasser verloren hatten. Bei 140° schon begann Schwefel als schweflige Säure zu verdampfen; vollständig entwich derselbe erst nach längerem Erhitzen auf 250—270°. Diese Erhitzungsversuche wurden in der Hoffnung unternommen, dass man durch vorsichtiges Erhitzen von Au_2S_2 auf eine bestimmte Temperatur vielleicht zum Aurosulfid Au_2S gelangen könnte. Es erschien dieses von vornherein nicht unmöglich, da vor Kurzem G. Krüss[1]) durch vorsichtiges Erhitzen von Aurioxyd auf 160° zu reinem Aurooxyd gelangt war, welches bis auf circa 175° erhitzt werden konnte, bevor weitere Zersetzung eintrat.

Das Resultat dieser Versuche war jedoch, dass constant geringe Abnahme der Substanz eintrat und durch Erhitzen des Auroaurisulfides

[1]) Ann. Chem. Pharm. 237, 296.

bei keiner Temperatur irgend eine bestimmte niedere Schwefelverbindung des Goldes erhalten werden konnte.

Was die weiteren Eigenschaften des Auroaurisulfides anbetrifft, so löst sich dasselbe mit Ausnahme von Königswasser in keiner Säure. Behandelt man die Substanz mit Bromwasser, so bildet sich allmählich, besonders beim Erwärmen, Auribromid und Schwefelsäure.

In Einfach-Schwefelalkalien löst es sich in der Kälte wenig, leicht jedoch beim Erwärmen mit brauner Farbe, die beim ferneren Erhitzen grüngelb wird. Die Lösung scheidet mit Salzsäure versetzt braune Flocken aus, welche nicht mehr die Farbe des Au_2S_2 besitzen, sondern durch mitgerissenen Schwefel heller gefärbt sind.

Mehrfach-Schwefelalkalien lösen schon in der Kälte mit grüner Farbe, beim Erwärmen und Anwendung eines Ueberschusses von mehrfach Schwefelalkali entsteht jedoch eine braune Lösung, die beim Erhitzen gelb wird. Aus dieser Lösung fällen Säuren Au_2S_2, indessen ebenfalls wieder mit bedeutend hellerer Farbe, da dem Goldsulfursulfid viel Schwefel beigemengt ist. In gelbem Schwefelammonium ist das Au_2S_2 bedeutend schwerer löslich als in den Sulfidlösungen fixer Alkalien.

Durch Kalilauge wird das Auroaurisulfid in der Kälte nicht angegriffen; kocht man jedoch mit concentrirter Kalilauge einige Zeit, so wird ein Theil des Sulfides zu Gold reducirt, ein anderer Theil geht in Lösung als Goldoxydkali, resp. als Doppelsalz von Au_2S_2 mit Schwefelkalium.

In Cyankalium löst sich das Au_2S_2 momentan, wobei zuerst Braunfärbung auftritt; die Flüssigkeit entfärbt sich jedoch schnell. Die Auflösung geht bedeutend schneller vor sich als diejenige des Aurosulfides.

Bei gelindem Erwärmen im Sauerstoffstrom entzündet sich das Sulfid und zerfällt momentan in Gold und schweflige Säure. Im Wasserstoffstrom erhitzt, verhält es sich wie Aurosulfid, nur dass die Ausscheidung des Schwefels verhältnissmässig grösser ist.

III. Aurisulfid von Berzelius.

Berzelius schmolz Gold mit fünffach Schwefelkalium, löste die Schmelze in Wasser und erhielt durch Zersetzung des in Lösung befindlichen Alkalisulfosalzes des Goldes mittelst Säure einen dunkelgelben Niederschlag, welcher beim Trocknen braun wurde. Da dieser ein anderes Aeussere zeigte als das Goldsulfursulfid, so sprach Berzelius ihn als Goldsulfid von der Zusammensetzung Au_2S_3 an. Analysen dieser Verbindung führt er nicht an; auch später wurden von Anderen keine Belege für die wirkliche Existenz dieses Gold-

sulfides gebracht. Mit Recht führt deshalb auch Gmelin-Kraut's [1]) Handbuch das Aurisulfid mit einem Fragezeichen auf. Einmal mit dem Studium der Schwefelverbindungen des Goldes beschäftigt, lag es uns nun daran, auch über die eventuelle Existenz dieses Sulfides Klarheit zu erhalten.

Das Berzelius'sche Schwefelgold wurde nach obiger Vorschrift dargestellt, mit absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen und analysirt:

	I.	II.	Für Au_2S_3 berechnet
Gold	65,6	71.5	80.38 pCt.
Schwefel	34.4	28.5	19.62 »

Trotz sorgfältigster Behandlung mit Schwefelkohlenstoff wurde immer noch bedeutend mehr Schwefel erhalten, als die Formel Au_2S_3 verlangt. Da auf diese Weise kein günstiges Resultat erhalten werden konnte, so wurden andere Wege eingeschlagen.

Oberkampf [2]) und Yorke [3]) erwähnen, dass durch Zusatz einer Säure zu einer Lösung von Goldsulfid-Alkali sich gelbe Flocken von Schwefelgold abscheiden. Den äusseren Eigenschaften nach scheint dieser Niederschlag mit dem Berzelius'schen Schwefelgold identisch gewesen zu sein; fernerhin war bei dieser Darstellungsmethode der Ueberschuss von Schwefel vermieden, welchen man durch Schmelzen von Gold mit Fünffach-Schwefelalkali in die Lösung des Sulfosalzes einführt.

Es wurde deshalb reines Auroaurisulfid zunächst in eine Lösung von Natriumbisulfid eingetragen und zwar etwas mehr, als das Alkalisulfid aufzulösen im Stande war. Das überschüssig zugefügte Au_2S_2 wurde abfiltrirt, das Filtrat durch Salzsäure gefällt und der Niederschlag sofort durch Decantation mit Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aether ausgewaschen. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung des erhaltenen Productes:

	I.	II.	III.	Für Au_2S_3 berechnet
Gold	70.16	78.27	76.05	80.38 pCt.
Schwefel	24.84	21.73	23.95	19.62 »

Es war schon ein bedeutend günstigeres Resultat erhalten worden und sollte nun versucht werden, unter Anwendnng von Einfach-Schwefelalkali vielleicht ein Product von noch geringerem Schwefelgehalt darzustellen.

Natriummonosulfidlösung wurde in der Wärme mit Auroaurisulfid so lange versetzt, bis nicht mehr Lösung eintrat, abfiltrirt, und

[1]) Gmelin-Kraut III, 1013.

[2]) Ann. Chim. Phys. 80, 140.

[3]) Chem. Soc. Au. J. I, 236; J. B. 1874 und 1848, 452.

die Lösung des Goldsulfosalzes durch Salzsäure zersetzt. Nach gewohnter Reinigung des Sulfides ergab die Analyse desselben folgende Resultate. In 100 Theilen wurden gefunden:

	I.	II.	Für Au_2S_3 berechnet
Gold	84.55	84.44	80.38 pCt.
Schwefel	15.45	15.56	19.62 »

Es geht hieraus hervor, dass aus Lösungen von Goldsulfosalzen, die auf verschiedene Weise erhalten worden waren, durch Säuren nur Producte von der wechselndsten Zusammensetzung, jedoch nie ein Aurisulfid erhalten werden können.

Nur noch ein Weg schien zur Gewinnung von Aurisulfid offen zu bleiben. Dieser war: Aus einer Lösung von Goldoxydnatrium durch Sättigen derselben mit Schwefelwasserstoff event. ein vollständig normales Natriumsulfoaurat darzustellen, in dessen Lösung sich dann kein Ueberschuss von Schwefelalkali befinden konnte. Eine derartige Auflösung wurde nun unter Erwärmen durch Säuren zersetzt und es schied sich ein Niederschlag von dunkelgelber bis dunkelbrauner Farbe aus. Derselbe wurde sorgfältig gereinigt mit Schwefelkohlenstoff und ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für Au_2S_3	für Au_2S_2
Gold . .	85.40	85.75	80.83	86.00 pCt.
Schwefel .	14.60	14.25	19.62	14.00 »

Somit wurde auf diesem Wege wiederum kein Aurisulfid, sondern anstatt dessen ein Au_2S_2 erhalten, dem noch einige Zehntelprocente Schwefel beigemengt waren.

Alle mitgetheilten Versuche zur Darstellung eines event. Aurisulfides machen es durch ihre wechselnden Resultate schon ausserordentlich wahrscheinlich, dass die für Aurisulfid gehaltenen Körper in der That nichts anderes als Gemenge von Auroaurisulfid und Schwefel sind; die Farbe des Auroaurisulfides erscheint eben durch beigemengten Schwefel heller. Es war schon auffällig, dass bei sehr langer Behandlung des Berzelius'schen Aurisulfides mit Schwefelkohlenstoff dieses sich dunkler färbte. Da ferner bei der obigen Untersuchung des Auroaurisulfides die Erfahrung gemacht wurde, dass freier Schwefel, welcher Au_2S_2 verunreinigt, aus demselben durch Schwefelkohlenstoff nur ausserordentlich schwer extrahirt werden kann, so erschien der hohe, wechselnde Schwefelgehalt der bisher als Aurisulfid angesprochenen Producte nicht als besonders auffällig, umsomehr, als sie durch Ausfällung aus Lösungen gewonnen worden waren, die zumeist Polysulfide enthielten.

Was die qualitativen Eigenschaften des Berzelius'schen Goldsulfides anbetrifft, so löst es sich in einfach Schwefelalkalien anfangs

mit grüner Farbe; beim Erwärmen wird die Flüssigkeit gelb. Es verhält sich diese Substanz gegen Einfachschwefelalkalien also gerade so wie Auroaurisulfid gegen Alkalipolysulfide. Auch dieses deutet darauf hin, dass dieser Körper ein Gemisch von Au_2S_2 und Schwefel ist; letzterer löst sich in Alkalimonosulfid, bildet Polysulfid und wirkt dann in obiger Weise auf Auroaurisulfid ein.

Wie oben erwähnt, löst sich das Goldsulfürsulfid sehr leicht in Cyankalium auf. Diese Eigenschaft giebt schliesslich das beste Mittel an die Hand, das Berzelius'sche Goldsulfid als ein Gemisch von Au_2S_2 und Schwefel erkennen zu lassen. Behandelt man den braungefärbten Niederschlag bei gelinder Wärme mit Cyankalium, so geht der grösste Theil desselben in Lösung und es bleibt in höchst feiner Vertheilung fast weiss eine nicht unbeträchtliche Menge von Schwefel zurück.

Aus obigen qualitativen wie quantitativen Versuchen geht wohl zur Genüge hervor, dass wir das Berzelius'sche Goldsulfid nicht als ein drittes Sulfid des Goldes zu betrachten haben, sondern als ein Gemenge von Auroaurisulfid mit Schwefel. Ein Au_2S_3 ist demnach bis jetzt nicht bekannt. Nach obiger Untersuchung ist man jedoch im Stande, ein Aurosulfid, sowie ein Auroaurisulfid rein darzustellen. Dass ein Aurisulfid bis jetzt auf keine Weise erhalten werden konnte, zeugt für die leichte Reducirbarkeit der Goldverbindungen durch Schwefelwasserstoff, sowie für die geringe Begierde des Goldes, sich mit Schwefel zu verbinden.

---

563. Heinrich Kiliani: Ueber das Doppellacton der Metazuckersäure.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

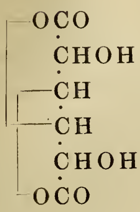
Bei der Oxydation des Arabinosecarbonsäurelactons durch verdünnte Salpetersäure entsteht, wie ich früher mittheilte[1]), in sehr grosser Menge ein neutral reagirender Körper von der Zusammensetzung $C_6H_6O_6 + 2H_2O$, welcher 2 Aequivalente Metalloxyd zu binden vermag und bei möglichst weit getriebener Reduction wenigstens theilweise in Adipinsäure übergeht, weshalb ich denselben als Doppel-

---

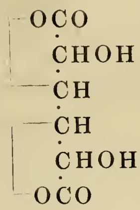
[1]) Diese Berichte XX, 341.

lacton einer neuen Tetroxyadipinsäure, der Metazuckersäure, betrachtete und der wasserfreien Verbindung die Constitution

I.



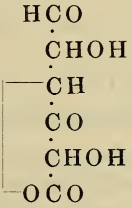
beziehungsweise



zuschrieb.

Mit dieser Auffassung war jedoch sehr schwer in Einklang zu bringen das auffallende Verhalten der Substanz zu Alkali und zu Fehling's Mischung: Die beim Erhitzen mit ersterem Reagens sofort eintretende Rothfärbung und die intensive Reduction der alkalischen Kupferlösung schienen vielmehr das Vorhandensein einer Aldehyd- oder Keton-Gruppe anzudeuten. Da nun die oben angeführte empirische Formel auch dem Lacton einer Ketonaldehydsäure von folgender Constitution zukäme:

II.



und da die Bildung eines derartigen Körpers bei der Oxydation der (nicht reducirenden) Arabinosecarbonsäure immerhin denkbar wäre, hielt ich es für geboten, eine eingehendere Untersuchung der fraglichen Substanz durchzuführen, um wenn möglich eine bestimmte Entscheidung zu Gunsten der einen oder der anderen Auffassung zu treffen.

Einwirkung von Ammoniak.

Uebergiesst man das Oxydationsproduct des Arabinosecarbonsäurelactons mit gewöhnlichem wässrigem Ammoniak, so löst es sich rasch auf; alsbald beginnt aber unter fühlbarer Wärmeentwicklung und schwacher Gelbfärbung der Flüssigkeit die Abscheidung eines weissen Krystallpulvers, welches durch Waschen mit kaltem Wasser und Trockenpressen sofort analysenrein erhalten wird. Das lufttrockene Product reagirt neutral, es färbt sich bei 170° gelb, dann

braun und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 189—190°; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{12}O_6N_2$:

0.4934 g lieferten 1.0594 g Platinsalmiak.

	Berechnet	Gefunden
N	13.46	13.57 pCt.

Dasselbe entsteht also durch einfache Addition nach der Gleichung:

$$C_6H_6O_6 + 2NH_3 = C_6H_{12}O_6N_2$$

und durch sein Verhalten zu Alkali wird es als Diamid der Metazuckersäure charakterisirt. Kocht man nämlich 1 Molekül desselben mit 2 Molekülen Kalihydrat und verdampft dann auf dem Wasserbade, so erhält man einen farblosen, neutral reagierenden Syrup, welcher bei kräftigem Umrühren krystallinisch erstarrt, und dessen wässrige Lösung Fehling's Mischung nicht mehr reducirt. Wenn die Verbindung $C_6H_6O_6$ die oben unter II aufgeführte Constitution besitzen würde, wäre jedenfalls ein Molekül Ammoniak an die Aldehydgruppe getreten; dann müsste aber letztere bei der Einwirkung des Alkalis regenerirt werden und sich durch eintretende Rothfärbung bezw. Reduction der Kupferlösung zu erkennen geben. Keines von beiden ist jedoch der Fall; das Diamid wird offenbar glatt in das neutrale Kalisalz der Metazuckersäure verwandelt, und so spricht dieses Resultat entschieden für die Annahme zweier Lactongruppen im Ausgangsmateriale.

Bezüglich der Krystallform des Diamids verdanke ich Hrn. Prof. Haushofer folgende Mittheilung [1]):

Mikroskopische, aber sehr scharf ausgebildete tafelförmige Krystalle des monoklinen Systems, welche sich auffassen lassen als die Combination des Prisma mit vorwaltender basischer Fläche. Der ebene spitze Winkel der letzteren = α wurde zu 72° gemessen. Im convergenten polarisirten Lichte erscheint das Interferenzbild einer optischen Axe auf der basischen Fläche, symmetrisch orientirt aber etwas excentrisch (im stumpfen Winkel β).

Die Lösung des neutralen Kalisalzes giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium weisse, flockige, in überschüssigem Kalisalz leicht lösliche Niederschläge, welche in Wasser zwar sehr schwer löslich sind, aber doch durch Auswaschen nicht gereinigt und ebensowenig umkrystallisirt werden können.

---

[1]) Sowohl das Diamid der gewöhnlichen Zuckersäure als auch jenes der Schleimsäure sind bekannt; beide besitzen aber nach den Angaben von Heintz (Pogg. Ann. 106, 97) bezw. Malaguti (Compt. rend. 22, 854) andere Krystallform und anderen Schmelzpunkt wie der von mir erhaltene Körper.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Wird 1 Theil des festen Doppellactons in eine kalte Auflösung von 1 Theil salzsaurem Phenylhydrazin und $1^1/_2$ Theilen essigsaurem Natrium in 10 Theilen Wasser eingerührt, so löst sich ersteres zunächst bis auf einen ganz kleinen Rest auf; nach wenigen Minuten beginnt eine Krystallisation (farblose, mikroskopische, lang gestreckte Blättchen) und nach ca. 20 Minuten ist die ganze Mischung zu einem dicken Brei erstarrt. Die Krystalle werden durch Absaugen, Abpressen und einmaliges Umkrystallisiren aus der zehnfachen Gewichtsmenge heissen Wassers gereinigt. Sie reagiren neutral und sind in Wasser und in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, bei Kochhitze dagegen sehr leicht löslich. Erhitzt man das reine, lufttrockene Präparat rasch im Capillarröhrchen, so färbt es sich gegen 185° gelb und schmilzt bei 190—192° unter Zersetzung. Die Resultate der Analyse sprechen für die Formel $2 C_{12}H_{14}O_6N_2 + H_2O$.

I. 0.2903 g verloren bei 100° 0.0097 g Wasser.

II. C.2178 g lieferten 0.395 g Kohlensäure und 0.1039 g Wasser.

III. 0.2725 g lieferten 24.2 ccm Stickstoff bei 17° C. und 708 mm.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3.09	3.34 pCt.
C	49.48	49.45 »
H	5.15	5.28 »
N	9.62	9.57 »

Somit hat auch hier Addition ohne gleichzeitigen Wasseraustritt stattgefunden:

$$C_6H_6O_6 + C_6H_5NHNH_2 = C_{12}H_{14}O_6N_2$$

d. h. das Oxydationsproduct der Arabinosecarbonsäure verhielt sich wieder wie ein Lacton und nicht wie ein Aldehyd; auffallend ist nur die grosse Leichtigkeit, mit welcher sich die Vereinigung vollzieht [1]. Der vorhin beschriebene Körper ist demnach als Monophenylhydrazid des Metazuckersäurelactons zu betrachten, und diese Ansicht wird bestätigt durch sein Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure und Oxydationsmitteln. Man erhält in schönster Weise die von Bülow [2]) aufgefundene Reaction der Säurehydrazide.

Aus der nach obiger Vorschrift bereiteten Mischung von salzsaurem Phenylhydrazin, essigsaurem Natrium und Doppellacton kann man aber noch ein anderes Derivat der Metazuckersäure gewinnen, wenn man die frisch hergestellte Lösung sofort in kochendes Wasser bringt. Innerhalb 10—15 Minuten krystallisirt eine grosse Menge von gelblichweissen, mikroskopischen, wetzsteinförmigen Blättchen aus, welche zum Unterschiede von dem Monophenylhydrazid

---

1) Vergl. Wislicenus, diese Berichte XX, 401.

2) Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

selbst in kochendem Wasser oder Alkohol äusserst schwer löslich sind. Das durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigte und über Schwefelsäure getrocknete Product färbt sich gegen 210° gelb und schmilzt bei 212—213° unter Zersetzung. Die Analyse ergiebt die Formel $C_{18}H_{22}O_6N_4$.

I. 0.1927 g gaben 0.3873 g Kohlensäure und 0.1003 g Wasser.

II. 0.1596 g gaben 22ccm Stickstoff bei 24° C. und 725 mm.

	Berechnet	Gefunden
C	55.38	54.80 pCt.
H	5.64	5.75 »
N	14.35	14.66 »

Sonach liegt das Diphenylhydrazid der Metazuckersäure vor; die farblose Auflösung desselben in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid ebenfalls roth bezw. blauviolett gefärbt.

Einwirkung von Natriumamalgam.

Nachdem alle bisher durchgeführten Reactionen für die Annahme einer doppelten Lactonbildung in dem Untersuchungsobjecte entschieden hatten, nachdem ich weiter noch constatirt hatte, dass Brom bei gewöhnlicher Temperatur, Hydroxylamin, sowie fuchsinschweflige Säure auf dasselbe nicht reagiren, versuchte ich noch die Einwirkung des Natriumamalgams in der Erwartung, eine Tri- oder Dioxyadipinsäure zu erhalten, falls wirklich ein Doppellacton vorliegt, oder wieder zur Arabinosecarbonsäure zurück zu gelangen, falls die Eingangs aufgestellte Formel II die richtige wäre. Das Resultat war jedoch ein gänzlich unerwartetes und im höchsten Grade überraschendes.

Zu einer Auflösung von 12 g des reinen Doppellactons in 300 g Wasser [1]) wurde dreiprocentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen gebracht und durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure dafür gesorgt, dass die Lösung nie alkalisch wurde. Ungefähr 200 g Amalgam wurden äusserst rasch und energisch ohne nennenswerthe Wasserstoffentwicklung verbraucht; innerhalb 5 Tagen wurden dann noch 200 g angewendet, welche jedoch nur äusserst träge und unter steter langsamer Gasentwicklung zersetzt wurden. Am Schlusse des Versuches reducirte die Flüssigkeit noch alkalische Kupferlösung. Sie wurde auf 500 ccm verdünnt, in einem Theile derselben die Schwefelsäure, in einem zweiten der Gehalt an Natrium bestimmt, hierauf die Hauptportion mit der berechneten Menge von Schwefelsäure versetzt, um sämmtliches Natrium in neutrales Sulfat zu verwandeln, und eingedampft. Nach Entfernung des Sulfats durch Alkohol concentrirte ich die alkoholische Lösung zuerst durch Destillation, schliesslich durch Eindampfen und erhielt so einen hellroth gefärbten, stark sauren

[1]) Die frühere Angabe, wonach sich das Doppellacton in ca. 8 Theilen Wasser lösen sollte, beruht auf einem Versehen. Es soll heissen 18 Theile Wasser.

Syrup, aus welchem sich bei 24stündigem Stehen über Schwefelsäure eine beträchtliche Menge (ca. 2 g) von kleinen Kryställchen abschied. Letztere wurden durch Anrühren der Masse mit wenig absolutem Alkohol, rasches Absaugen und Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge befreit und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser völlig gereinigt. Man gewinnt auf diese Weise farblose, zu Warzen vereinigte Nadeln, bezw. sehr kleine Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten, bei 165° schmelzen, neutral reagiren, weder Metallcarbonate zu zersetzen, noch alkalische Kupferlösung zu reduciren vermögen und die Formel $C_6H_{14}O_6$ besitzen:

I. 0.1564 g lieferten 0.2242 g Kohlensäure und 0.1115 g Wasser.
II. 0.1633 g » 0.2343 g » » 0.1129 g »

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	39.55	39.06	39.13	pCt.
H	7.69	7.92	7.65	»

Die Substanz hat ferner schwach süssen Geschmack und löst sich in ca. 6 Theilen Wasser von 16°, besitzt also alle Eigenschaften des Mannits.

Aus der stark sauren Mutterlauge desselben konnte ich bisher keine analysirbare Substanz gewinnen. Das Verhalten des Syrups zu den Oxydhydraten der alkalischen Erden weist darauf hin, dass derselbe das Lacton einer zweibasischen Säure, vielleicht in der Hauptsache unangegriffen gebliebene Metazuckersäure, enthält[1]).

Da es nun a priori keinem Zweifel unterliegen kann, dass sich in dem Oxydationsproducte des Arabinosecarbonsäurelactons mindestens ein Carboxylrest befindet, nämlich derjenige, der schon in der Arabinosecarbonsäure vorhanden war, so zwingt die besprochene Bildung von Mannit zu dem Schlusse, dass in dem gegebenen Falle durch das Natriumamalgam bestimmt ein Carboxyl in Carbinol verwandelt wird, und nachdem dies festgestellt wurde, besteht kein Hinderniss mehr, anzunehmen, dass bei dieser Reaction zwei Carboxyle gleichzeitig jene Umwandlung erleiden. Es ist vielmehr im höchsten Grade wahrscheinlich, dass eine solche weitgehende Reduction überhaupt nur deshalb erfolgt, weil die Verbindung $C_6H_6O_6$ zwei Carboxylreste in so eigenartiger Combination enthält[2]). Und letzteres Moment bildet nach

[1]) Durch anhaltendes Erhitzen des Doppellactons mit Wasser oder wiederholtes Eindampfen seiner Lösung erhält man einen stark sauren Syrup von ähnlichen Eigenschaften wie der obige.

[2]) Ich werde übrigens in nächster Zeit auch die Einwirkung des Natriumamalgams auf neutral gehaltene Lösungen einfacher, sauerstoffreicher Lactone studiren. Betreffs der Reduction in saurer und alkalischer Lösung s. Fittig, Ann. Chem. Pharm. 208, 110; Scheibler, diese Berichte XVI, 3011; Kiliani, diese Berichte XVIII, 2518.

meinem Dafürhalten auch den Schlüssel zur Erklärung des auffallenden Verhaltens der Verbindung zu fixem Alkali, bezw. alkalischer Kupferlösung. Das Oxydationsproduct der Arabinosecarbonsäure ist wirklich ein Doppellacton, das sich aber seiner eigenthümlichen Constitution wegen sehr reactionsfähig und in Folge dessen auch sehr labil erweist, so dass es unter dem Einflusse eines fixen Alkalis schon bei niedriger Temperatur entweder eine Umlagerung oder vielleicht direct eine Reduction zu einem aldehydartigen Körper erfährt.

München, den 5. October 1887.

---

564. S. M. Losanitsch: Analysen der serbischen fossilen Kohlen.

[Auszug aus der Mittheilung der serbischen gelehrten Gesellschaft.]

(Eingegangen am 12. October.)

Die fossile Kohle ist in Serbien sehr verbreitet und ist auch massenhaft an vielen Orten aufgeschlossen. Diese Kohlen sind von der tertiären bis zur Steinkohle-Periode von Alters her nachgewiesen. Obgleich in Serbien die Kohle in sehr mächtigen Flötzen auftritt, so liegt trotzdem der Kohlenbergbau hier in Serbien noch in den ersten Anfängen, also noch sehr wenig entwickelt. Gegenwärtig sind nur einige Kohlengruben in beständigem Betriebe, und von dort aus wird die gewonnene Kohle vorläufig fast nur im Lande verbraucht. Man hat auch an einigen Orten versucht, die aufgeschlossene Kohle zu exportiren, aber wegen Mangel an Absatz hat man die Gewinnung aufgeben müssen. Ferner hat man an vielen Orten die durch die Natur entblössten Flötze untersucht, um die Mächtigkeit, Verbreitung, Streichen und Fallen zu bestimmen, aber durch sehr mangelhaft geleitete Schurfarbeit dieser Art ist man zu keinem positiven Resultate gelangt, wozu auch die nöthige Ausdauer gefehlt hat. Solche Untersuchungen führten natürlich zu einer ganz oberflächlichen Kenntniss der Kohlenflötze. Zuletzt sind auch eine grosse Anzahl von Orten bekannt, wo man nur das Ausgehende der Kohlenflötze verschiedener Alter kennt.

Ich habe alle Kohlen von bergmännisch wichtigeren Punkten untersucht; diese Analysen erlaube ich mir in der beigefügten Tabelle mitzutheilen. Die ersten fünf Columnen dieser Tabelle geben die Resultate der Elementaranalysen der Kohlen; die sechste und siebente Columne, welche mit »flüchtig« und »Koks« bezeichnet sind, bedeuten

den flüchtigen und unflüchtigen Bestandtheil der Kohle beim Glühen im zugedeckten Platintiegel. Hygroskopisches Wasser und die Asche der Kohle wurde nicht hierbei gerechnet. Die letzte Columne giebt die Calorieen der Kohle an, welche mit Hülfe der Elementaranalysen ausgerechnet sind.

Fundort	100 Theile Kohle enthalten					Flüchtig	Koks	Calorien
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff (und N)	Wasser	Asche	pCt.	pCt.	
1. Graphit.								
Stol	92.59	—	—	0.46	6.95	—	—	—
2. Kohle aus Carbon-Formation.								
Mustapić-Mišljenovac	82.61	3.99	6.48	0.95	5.96	17.17	75.92	7725
Osipaonica	76.40	3.73	4.80	1.34	13.73	18.39	66.54	7215
Kladurovo	74.34	3.69	4.80	1.12	16.77	—	—	7007
3. Kohle aus Jura-Formation.								
Prljita	86.42	3.81	4.06	1.18	4.53	10.94	83.35	8089
Dobra	77.58	4.41	12.28	3.05	2.68	30.90	63.37	7168
Boljetin	61.93	4.04	7.89	2.49	23.65	15.22	58.64	5995
Milanovac donji	64.54	3.40	11.04	1.80	19.20	17.23	61.77	5845
Krivi vir	69.91	3.67	8.38	1.32	16.72	23.93	58.03	6493
Brsa-Palanka	80.14	4.50	9.88	2.84	2.64	27.61	66.91	7524
4. Kohle aus Kreide-Formation.								
Senje	58.12	3.78	20.73	13.32	4.05	35.75	46.88	4910
Sisevac	59.48	3.90	21.30	12.30	3.02	—	—	4987
Sikole	58.85	3.62	21.57	14.16	1.80	35.73	48.31	4865
Židilje	55.53	3.59	22.19	14.40	4.29	39.18	42.12	4554
Jelovac	51.75	3.47	21.39	13.08	10.31	37.02	39.59	4257
Mrtvica	63.42	4.60	18.55	6.10	7.33	37.12	49.45	5771
Leskovac	57.06	3.63	21.76	14.22	3.33	37.78	36.67	4715
Jelašnica	51.53	3.85	17.46	18.62	8.54	35.97	36.87	4533
Subotinci	55.46	4.50	20.77	14.39	5.68	33.88	46.05	4932
Ćićevac	53.89	3.80	19.74	13.25	9.32	38.46	38.97	4621
Vina[1])	64.56	4.18	2.16	1.27	17.98	29.43	51.32	6517
Orašac[2])	56.38	3.50	12.94	12.85	11.09	32.34	43.72	5055

Enthält Schwefel: [1]) 10.05; [2]) 3.24.

Fundort	100 Theile Kohle enthalten					Flüchtig	Koks	Calorien
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff (und N)	Wasser	Asche	pCt.	pCt.	
			5. Kohle aus Tertiär-Formation.					
Kostolac	53.59	3.37	20.11	17.08	5.85	34.98	42.76	4412
»	43.45	3.10	19.19	24.93	8.71	39.61	27.65	3497
Bela reka	49.91	3.27	23.11	16.01	7.70	40.23	36.05	3937
Vojnik	54.32	3.60	21.93	12.74	8.01	37.84	41.41	4483
Miliva	59.44	4.14	24.73	10.33	1.36	40.70	47.61	5158
Misača	61.95	3.93	20.85	9.77	3.50	—	—	5254
Orašac	52.51	3.35	20.82	14.16	9.16	33.97	46.68	4254
Otročka reka	51.14	4.21	23.62	15.29	5.74	54.91	41.96	4339
Poljanačka Planina	50.22	3.72	19.37	17.40	9.29	39.90	33.41	4300
Ravnaja	55.69	3.50	21.58	14.38	4.85	35.37	45.20	4713
Sibnica	47.50	3.54	28.21	15.07	5.68	41.12	38.08	3592
Ćelije	45.33	3.42	23.83	18.30	9.12	40.30	32.23	3570
			6. Paraffinschiefer.					
Subotinci	47.23	6.80	12.13	3.90	29.94	49.36	16.80	5541
Mijonica	17.09	2.32	12.60	1.70	66.23	29.61	2.48	—
Orašac	39.26	5.24	10.94	2.20	42.36	—	—	—
Bovan	34.84	4.77	8.82	0.93	50.87	—	—	—

Der Paraffinschiefer aus Subotinci gab bei trockener Destillation folgende Werthe:

Theer	34.00	pCt.
Wasser	8.00	»
Asche	29.25	»
Kohle (in der Asche)	17.28	»
Gas	11.47	»
	100.00	pCt.

Minder reiche Partien dieses Schiefers gaben nur 10 pCt. Theer-Ausbeute. Paraffinschiefer aus Mijonica ergab 7—18 pCt., aus Orašac 31.5 pCt. und aus Bovan 30 pCt. Theer.

Chem. Laboratorium an der königl. Hochschule.

565. H. Baurath: Ueber α-Styryl-Pyridin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Kiel.]

(Eingegangen am 1. October.)

Um die Reaction zwischen α-Picolin und Paraldehyd, welche zur Synthese des Coniins geführt hat, weiter auszudehnen, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg die Einwirkung von Benzaldehyd auf α-Picolin näher untersucht. Vor 4 Jahren haben Jacobsen und Reimer kurz erwähnt[1]), dass diese beiden Körper beim Erhitzen mit etwas Chlorzink ein Condensationsproduct liefern, haben aber seit jener Zeit nichts über diesen Gegenstand veröffentlicht. Nach meiner Erfahrung wird der Körper in guter Ausbeute erhalten, wenn man berechnete Mengen Benzaldehyd und Picolin mit wenig Chlorzink 6 Stunden auf 220—225° erhitzt. Nach der Gleichung:

$$C_5H_4N.CH_3 + CHO.C_6H_5 = C_5H_4N.CH:CH.C_6H_5 + H_2O$$

entsteht so eine Base, welche ich vorläufig als α-Styryl-Pyridin bezeichne und welche man als ein Stilben auffassen kann, in welchem eine Methenylgruppe durch ein Stickstoff ersetzt ist. Nachdem der unveränderte Benzaldehyd durch Wasserdampf aus saurer Lösung entfernt ist, wird die Base nach Zusatz von Alkali am besten mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt, wobei sie gleich farblos und, nach einmaligem Umkrystallisiren, analysenrein erhalten wird, wie folgende Zahlen zeigen:

	Ber. für $C_{13}H_{11}N$	Gefunden I.	II.	III.	
C	86.19	86.18	86.19	—	pCt.
H	6.08	6.36	6.31	—	»
N	7.73	—	—	8.06	»

Die Base ist krystallinisch, in Wasser so gut wie unlöslich, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, Ligroïn, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 90.5—91°, der Siedepunkt bei 313—314° (uncorr. bei 753 mm Druck). In Säuren ist die Base leicht löslich unter Bildung von Salzen, welche meist in schönen Nadeln krystallisiren. 2 Analysen des Platinsalzes verschiedener Darstellung ergaben: 24.07 und 24.09 pCt. Platin, während sich berechnet für: $(C_{13}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$: 24.06 pCt. Platin. Das Krystallwasser lässt sich nicht direct bestimmen, da das Salz beim Trocknen bereits weiter zerlegt wird.

Bringt man die Base in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom zusammen, so erhält man ohne Ausscheidung von Bromwasserstoff ein

[1]) Diese Berichte XVI, 2607.

aus Alkohol in schönen derben Nadeln krystallisirendes Bromadditionsproduct vom Schmelzpunkt 166—167°, welches nach der Analyse 2 Atome Brom im Molekül enthält:

Ber. für $C_{13}H_{11}NBr_2$		Gefunden
C	45.81	45.79 pCt.
H	3.23	3.51 »

Analog der Bildung von Tolan aus Stilbenbromid beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, habe ich auch hier aus dem eben besprochenen Bromadditionsproducte eine neue Base erhalten, welche wahrscheinlich um 2 Atome Wasserstoff ärmer ist als die ursprüngliche, während ich andererseits durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf das α-Styryl-Pyridin eine, voraussichtlich dem Dibenzyl entsprechende Base erhalten habe. Durch Reduction nach der Ladenburg'schen Methode mit Natrium und Alkohol habe ich schliesslich eine weitere Base erhalten, welche eine Nitrosoverbindung liefert und wohl als eine Octohydroverbindung des α-Styryl-Pyridins anzusprechen ist. Letztere Base dürfte ein gewisses physiologisches Interesse haben, da sie als ein Coniin aufzufassen ist, in welchem eine Methylgruppe durch Phenyl ersetzt ist.

Die Untersuchung der zu dieser Gruppe gehörenden Körper möchte ich mir für einige Zeit vorbehalten, und hoffe ich, der Gesellschaft bald einen ausführlichen Bericht vorlegen zu können.

---

566. Moritz Schultz: Ueber α-Methyl-α'-Aethyl- und α-Methyl-γ-Aethylpyridin und ihre zugehörigen Hexahydrobasen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg habe ich die von genanntem Forscher angegebene allgemeine Methode zur Darstellung von monoalkylirten Pyridinbasen [1]) angewendet zur Synthese von dialkylsubstituirten Pyridinbasen.

Aus käuflichem, von Kahlbaum bezogenem Picolin wurde durch wiederholtes Fractioniren das α-Picolin vom Siedepunkt 128—134° gewonnen und dieses mit Jodäthyl im Verhältniss von 4 : 7 gemischt. Das Gemisch trübt sich bei längerem Stehen und wird allmählich

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1410 und 2059; XVII, 772.

krystallinisch, indem sich höchst wahrscheinlich das Picolinjodäthylat bildet.

Das Gemisch wurde alsdann 1—1½ Stunden, in Glasröhren eingeschmolzen, auf 280—300° erhitzt; das tief braunschwarz gefärbte, harzige Reactionsproduct wurde mit heissem Wasser aufgenommen, mit Salzsäure versetzt und der Destillation unterworfen, wobei sehr geringe Mengen eines aromatisch riechenden Kohlenwasserstoffes übergingen, die jedoch nicht weiter untersucht wurden. Dann wurde mit Kalilauge übersättigt und unter Zusatz von Thierkohle abermals destillirt; es ging mit den Wasserdämpfen eine beträchtliche Menge Base über, die theils auf dem Wasser schwamm und abgehoben wurde, theils in dem Wasser gelöst war und dann in das Chlorhydrat übergeführt wurde und aus sehr concentrirter Lösung desselben mittelst Kalihydrat freigemacht wurde. Die gesammten Basenmengen wurden vereinigt, über Kali anhaltend getrocknet und alsdann der fractionirten Destillation unterworfen; die Base sott dabei zwischen 100° und 200° und wurde in folgende Fractionen zerlegt: 100—128°, 128—134°, 134—145°, 145—156°, 156—166°, 166—172°, 172—182° und 182—200°.

Es war anzunehmen, dass ich aus obiger Reaction zwei Collidine erhalten würde: die Aethylgruppe würde einmal in die α'-Stellung, das andere Mal in die γ-Stellung treten, ebenso wie Ladenburg[1]) durch Erhitzen von Pyridinjodäthylat zwei Lutidine, und zwar α- und γ-Lutidin, Lange[2]) aus dem Pyridinjodmethylat α- und γ-Picolin und Reher[3]) aus dem Chinolinjodäthylat α- und γ-Aethylchinolin erhalten hatte. Ich erwartete also α-Methyl-α'-Aethylpyridin und α-Methyl-γ-Aethylpyridin.

Aus den Siedepunkten des α-Methylpyridins bei 128°, des α-Aethylpyridins bei 150° (Zunahme ca. 20°) und des $\alpha\alpha'$-Dimethylpyridins bei 142° einerseits, des γ-Methylpyridins bei 142°, des γ-Aethylpyridins bei 162° (Zunahme 20°) und des α-γ-Dimethylpyridins bei 157° andererseits konnte ich den Siedepunkt des α-Methyl-α'-Aethylpyridins ungefähr bei 162°, des α-Methyl-γ-Aethylpyridins bei 177° vermuthen, womit auch der von Weidel[4]) für ein aus dem Thieröl isolirtes α-Methyläthylpyridin gefundene Siedepunkt von 177.8° annähernd übereinstimmte. Ich konnte daher mit einiger Sicherheit das α-Methyl-α'-Aethylpiridin in der Fraction 156—166°, das α-Methyl-γ-Aethylpyridin in derjenigen von 172—182° erwarten; in beiden Fractionen zeigten sich auch thatsächlich beträchtliche Anreicherungen

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1410; XVIII, 2961.

[2]) Diese Berichte XVIII, 3436.

[3]) Diese Berichte XIX, 2995.

[4]) Wiener Monatshefte f. Chemie 1885, V, 656.

an Base, abgesehen von der Fraction 128—134°, die am stärksten war und aus unverändertem, zur Darstellung von Collidin wieder zu benutzendem α-Picolin bestand. Die Fractionen 156—166°, 166—172° und 172—182° wurden nun ferner in kleinere getheilt; nach etwa 25 maliger Fractionirung enthielten die Fractionen 158—163° und 169—174° die relativ grössten Mengen Base, und zwar war in der ersten das α-Methyl-α'-Aethylpyridin, in der zweiten das α-Methyl-γ-Aethylpyridin vorauszusetzen.

α-Methyl-α'-Aethylpyridin.

Die Fraction 158—163° bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von aromatischem, süsslichem Geruch, der an Picolin erinnert. Im feuchten Zustand reagirt sie alkalisch und hat den Charakter einer einwerthigen Base. An der Luft zieht sie leicht Wasser an; sie muss daher, über festem Kali getrocknet, verwahrt werden. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig, in Wasser ziemlich schwer löslich; Mineralsäuren lösen sie leicht unter Bildung der betreffenden Salze, die jedoch an der Luft zerfliesslich und zur Analyse daher ungeeignet sind.

Zwei Elementaranalysen und eine Stickstoffbestimmung ergaben Werthe, die für ein Collidin gut passten.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Ber. für $C_8H_{11}N$
C	79.04	79.49	—	79.34 pCt.
H	9.63	9.41	—	9.09 »
N	—	—	11.73	11.57 »

Das Chloroplatinat bildet, aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, tafelförmige, trikline Krystalle, die in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich, in Alkohol und Aether fast unlöslich sind. Der Schmelzpunkt des bei 110° getrockneten Salzes liegt bei 173—174°.

Analysen desselben:

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$
C	29.16	29.37 pCt.
H	3.74	3.67 »
Pt	30.01	30.21 »

Das Golddoppelsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zu einer wässerigen Lösung des Chlorhydrats ölig aus, ist jedoch durch Umkrystallisiren aus verdünnter salzsaurer Lösung in schönen gelben Nadeln erhaltbar, die in Wasser schwer, in Aether-Alkohol leicht löslich sind, sich leicht in Lösung unter Abscheidung metallischen Goldes partiell reduciren und bei 110° nach anhaltendem Trocknen im Exsiccator schmelzen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_8H_{11}N . HCl, AuCl_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	20.77	20.86 pCt.
H	2.87	2.61 »
Au[1])	42.78	42.74 »

Reduction des Collidins.

10 g des $\alpha\alpha'$-Collidins wurden in zwei Portionen von je 5 g nach der von Ladenburg[2]) angegebenen Methode mit Natrium in heisser absolut-alkoholischer Lösung reducirt. Das Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit Wasser zersetzt und destillirt; das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und alsdann zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine gelblichweisse, selbst bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht völlig trocknende Krystallmasse, die das Chlorhydrat des gebildeten $\alpha\alpha'$-Copellidins darstellte und höchst wahrscheinlich mit geringen Mengen unzersetzt gebliebenen Collidinchlorhydrats verunreinigt war. Behufs Reinigung führte ich das Chlorhydrat mittelst Kaliumnitrit in die Nitrosoverbindung, ein angenehm riechendes, braunes Oel über, das ich wieder mit Salzsäure zersetzte. So gelangte ich zu einem jedenfalls von salzsaurem Collidin freien Copellidinchlorhydrat, aus dem ich mit Kali die Base frei machte. Dieselbe wurde über festem Kali gut getrocknet; sie sott zwischen 140 und 155°, der Hauptheil ging zwischen 147 und 151° über. Diese Fraction konnte als α-Methyl-α'-Aethylhexahydropyridin angesehen werden, was zwei Elementaranalysen und eine Stickstoffbestimmung bestätigten.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Ber. für $C_8H_{17}N$
C	75.14	75.21	—	75.59 pCt.
H	13.57	13.54	—	13.39 »
N	—	—	11.58	11.02 »

Die Base stellt eine farblose ölige Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction dar. Sie ist eine secundäre, einwerthige Base, was aus ihrem Verhalten zu salpetriger Säure und dem Verhalten ihrer Salze hervorgeht. Sie hat den charakteristischen Geruch der Piperidinbasen, riecht stechend ammoniakalisch, an den Geruch von faulendem Heu erinnernd, und raucht schwach an der Luft.

Das Chlorhydrat bildet rein weisse, zierliche Nadeln, die nur wenig hygroskopisch, aber äusserst leicht in Wasser und Alkohol

---

[1]) Das Atomgewicht des Goldes wurde nach Krüss, diese Berichte XX, 205 und 2365, zu 196,64 angenommen.

[2]) Diese Berichte XVII, 156.

löslich sind. Eine Chlorbestimmung und eine Verbrennung ergaben die für die Formel $C_8H_{17}N . HCl$ erforderlichen Werthe:

	Gefunden	Berechnet
C	58.51	58.77 pCt.
H	11.32	11.02 »
Cl	21.16	21.64 »

Platin- und Golddoppelsalze waren trotz mannigfacher Versuche nicht zu erhalten.

Oxydation des $\alpha\alpha'$-Collidins.

Um über die Constitution des Collidins vom Siedepunkt 158—163° einen Aufschluss zu bekommen, wurde dasselbe mit der theoretisch erforderlichen Menge Kaliumpermanganat in 2 procentiger wässeriger Lösung in der Siedhitze oxydirt. Nach völliger Entfärbung der Flüssigkeit wurde von dem gebildeten Braunstein abfiltrirt, das alkalisch reagirende Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und bis zur starken Concentration eingeengt. Alsdann wurde die grösste Menge des gebildeten Kaliumsulfats durch Alkohol gefällt, abfiltrirt und das Filtrat, nach Vertreibung des Alkohols durch Eindampfen, mit Silbernitrat-Lösung gefällt. Es fiel ein stark voluminöser, schleimiger Niederschlag des Silbersalzes der entstandenen Säure; derselbe verfärbte sich in der Kälte am Licht nur wenig und wurde bei längerem Stehen krystallinisch. Er wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser anhaltend ausgewaschen, in Wasser suspendirt und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff zerlegt; darauf wurde vom gebildeten Schwefelsilber abfiltrirt, das Filtrat, das schwach gelb gefärbt war und die freie Säure enthalten musste, stark concentrirt, worauf sich schon in der Wärme Krystalle in reichlichem Maasse abschieden. Sie wurden isolirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, unter Zusatz von etwas Thierkohle in Wasser durch Erhitzen gelöst und die Lösung filtrirt. Das Filtrat war nun farblos, und schied beim Einengen auf dem Wasserbade schon in der Wärme, mehr noch beim Erkalten zarte, stark lichtbrechende, glänzende Blättchen ab, die bei 110° getrocknet, einen Schmelzpunkt von 221° zeigten. Die Krystalle wurden nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, bräunten sich nun bei 225° und schmolzen glatt bei 226°.

Eine Verbrennungsanalyse ergab die Zahlen, die auf eine Dicarbonsäure hinweisen.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3N(COOH)_2$
C	49.92	50.30 pCt.
H	3.50	3.00 »

Wir haben es hier also unzweifelhaft mit einer Dicarbonsäure zu thun, und zwar mit der $\alpha\alpha'$-Pyridindicarbonsäure, da sie in ihrem

ganzen Verhalten mit der von Ladenburg und Roth[1]) beschriebenen und als Dipicolinsäure erkannten Säure übereinstimmt. Es ist somit erwiesen, dass der wesentliche Theil der Fraction 158—163^0 ein α-Methyl-α'-Aethyl-Pyridin ist.

α-Methyl-γ-Aethylpyridin.

In der Fraction 169—174^0 war von vornherein die obengenannte Base zu erwarten. Sie war in ihren äusseren Eigenschaften der vorher beschriebenen Base äusserst ähnlich: ein öliges, farbloses Liquidum mit süsslichem, picolinartigem Geruch. In feuchtem Zustande reagirt auch sie alkalisch und hat den Charakter einer einwerthigen Base. Sie ist hygroskopisch und muss daher über festem Kali aufbewahrt werden. Ihre Löslichkeit und ihr Verhalten gegen Säuren sind denen des $\alpha\alpha'$-Collidins analog.

Zwei Verbrennungen und eine Stickstoffbestimmung lieferten Werthe, die auf ein Collidin passten:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Ber. für $C_8H_{11}N$
C	79.48	79.42	—	79.34 pCt.
H	9.49	9.35	—	9.09 »
N	—	—	11.78	11.57 »

Das Platindoppelsalz ist dem des $\alpha\alpha'$-Collidins in Löslichkeit und äusserem Habitus sehr ähnlich; es bildet schön rothgelbe, tafelförmige Krystalle, die, bei 110^0 getrocknet, bei 190^0 schmelzen. Analyse desselben:

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{11}N . HCl)_2PtCl_4$
C	29.69	29.37 pCt.
H	3.89	3.67 »
Pt	29.81	30.21 »

Das Golddoppelsalz ist gleichfalls dem der $\alpha\alpha'$-Base sehr ähnlich, fällt zunächst ölig aus, wird bei längerem Stehen krystallinisch, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich und löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether. Es bildet gleichfalls schön gelbe Nadeln, die nach dem Trocknen im Exsiccator bei 90^0 schmolzen, nachdem sie schon bei 83^0 anfingen weich zu werden.

Auch hier ergaben die Analysen die für $(C_8H_{11}N . HClAuCl_3)$ erforderten Werthe:

	Gefunden	Berechnet
C	20.98	20.86 pCt.
H	2.71	2.61 »
Au	42.74	42.74 »

[1]) Diese Berichte XVIII, 47.

Reduction des Collidins.

Auch hier wurde das Collidin der Reduction mit metallischem Natrium in absolut-alkoholischer Lösung unterworfen und die reducirte Base ganz in derselben Weise behufs Reinigung behandelt, wie dies bei dem $\alpha\alpha'$-Copellidin beschrieben worden ist. Man erhielt so ein Basengemisch, das von 150—165° sott, dessen Hauptmenge aber zwischen 155° und 160° überging. Es wurde dies noch verschiedene Male destillirt und dann analysirt, wobei man zu Werthen gelangte, die einem Copellidin entsprechen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Ber. für $C_8H_{17}N$
C	75.29	75.21	—	75.59 pCt.
H	13.31	13.65	—	13.39 »
N	—	—	11.63	11.02 »

Die Base ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt, sie hat fast denselben Geruch, wie die entsprechende $\alpha\alpha'$-Base; auch sie ist eine einwerthige, secundäre Base.

Eine Chlorbestimmung des ebenfalls rein weisse, wenig hygroskopische, in Wasser und Alkohol ungemein lösliche Nadeln bildenden Chlorhydrats ergab ein befriedigendes Resultat.

	Gefunden	Ber. für ($C_8H_{17}N$. HCl
Cl	21.52	21.64 pCt.

Auch hier wurde der Versuch gemacht, Gold- und Platindoppelsalze darzustellen, jedoch mit demselben negativen Erfolge.

Oxydation des Collidins.

Dieselbe wurde einmal nach dem Vorgange Dürkopf's[1]) mit der nöthigen Menge Kaliumpermanganat in 2 procentiger Lösung langsam in der Kälte ausgeführt, ein anderes Mal in der vorher beschriebenen Weise in der Siedhitze; die Isolirung der Säure geschah auch hier nach der oben angegebenen Methode. In beiden Fällen krystallisirte nach dem starken Einengen der Lösung der freien Säure unter dem Exsiccator über Schwefelsäure allmählich eine bräunlich gefärbte Säure aus, die nach dem Reinigen mit Thierkohle ein sandiges, fein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver darstellte. Die bei 110° getrocknete Substanz zeigte anfangs einen Schmelzpunkt von 204—205°, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser schmolz sie bei 207°, bei nochmaligem Umkrystallisiren bei 211°.

Die Säure zeigt demnach grosse Unterschiede von der von Ladenburg und Roth[2]) beschriebenen Lutidinsäure, für die ein Schmelz-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 920 und 3432.

[2]) Diese Berichte XVIII, 913.

punkt von 235° angegeben ist, die ferner in zarten, rosettenförmig zusammenhängenden, silberglänzenden, farblosen Blättchen mit 1 Molekül Krystallwasser krystallisiren soll. Dennoch stimmte auch die Analyse der hier vorliegenden Säure mit den für eine Pyridindicarbonsäure berechneten Werthen.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3N(COOH)_2$
C	50.61	50.30 pCt.
H	3.62	3.00 »

Ich glaube nun kaum annehmen zu dürfen, dass hier eine neue bisher unbekannte Pyridincarbonsäure vorliegt. Vielmehr halte ich meine ursprüngliche Ansicht aufrecht, nach welcher hier im wesentlichen Lutidinsäure vorliegt, die durch geringe Mengen Dipicolinsäure ($\alpha\alpha'$) verunreinigt sein mag. Für diese Ansicht spricht einmal die zunehmende Schmelzpunktserhöhung beim Umkrystallisiren, ferner der Umstand, dass die zur Oxydation verwandten Collidine ja nicht als chemisch völlig reine Substanzen betrachtet werden können. Vielmehr wird die niedrig siedende Fraction (158—163°) Antheile der höheren (169—174°) enthalten und umgekehrt. Die Dipicolinsäure war nun leicht völlig rein zu erhalten in Folge ihrer Schwerlöslichkeit; die Lutidinsäure aber ist leicht löslich und enthält daher wahrscheinlich noch geringe Antheile der Dipicolinsäure, die ihren Schmelzpunkt wesentlich erniedrigen, die aber durch wiederholtes Umkrystallisiren wohl zu entfernen sind. Leider reichte zu dieser Manipulation das vorhandene Material nicht aus; doch behalte ich mir vor, in nächster Zeit die Verhältnisse dieser fraglichen Säure noch aufzuklären.

---

567. C. Stoehr: Ueber β-Methylpyridin und β-Methylpiperidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. October.)

In einer früheren Mittheilung[1]) wurden die Ergebnisse der Destillation von Strychnin über Kalk kurz skizzirt. Als das hauptsächlichste Product war eine leicht flüchtige Base erhalten worden, welche den analytischen Daten, sowie ihrem ganzen Verhalten gemäss zu betrachten war als ein methylirtes Pyridin. Ob γ-Picolin, ob β-Picolin vorlag, blieb zweifelhaft, und zwar, wie sich im Verlauf der weiteren Untersuchung herausstellte, in Folge einiger irrthümlichen Angaben, welche

[1]) Diese Berichte XX, 810.

besonders über die Salze des β-Picolins in der Literatur sich vorfinden. Ich habe nun dieses β-Methylpyridin in grösserer Menge aus Strychnin erhalten und die Base selbst, sowie einige ihrer Salze nochmals einer Untersuchung unterzogen behufs Aufklärung der beobachteten Abweichungen von anderweitigen Angaben.

Bei Wiederholung der Destillation von Strychnin mit Kalk konnte durch Abänderung des früher angegebenen Mengenverhältnisses ein bedeutend günstigeres Resultat erzielt werden. Die Verarbeitung der Destillationsproducte geschah in der Weise, dass der wässrige Antheil von dem dickflüssig-öligen Theil abgegossen, mit einigen Cubikcentimetern starker Kalilauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherischen Auszüge wurden mit dem öligen Antheil des Destillates vereinigt, dieser völlig in Aether gelöst und der ätherischen Lösung die Base mittelst Salzsäure entzogen. Nach Verjagung des Aethers aus der salzsauren Lösung durch Kochen ging nach Zusatz von Natronlauge bei der Destillation mit den Wasserdämpfen eine theils in Wasser sich lösende, theils als schwach gelbes Oel auf dem wässrigen Destillat schwimmende Base über, welche — wie bereits früher angegeben — mit Natriumnitrit behandelt wurde behufs Ueberführung einer beigemengten kleinen Quantität secundärer Base in deren Nitrosoverbindung. Nach Entfernung der letzteren mittelst Aether aus der stark sauren Lösung wurde abermals mit Kali destillirt und zum Destillat noch Wasser zugegeben, bis die Base gelöst war. Ungelöst blieben einige wenige tiefgelbe, dickflüssig-ölige Tropfen vom ungefähren specifischen Gewicht des Wassers, die theils auf, theils in der Flüssigkeit schwammen, theils auch zu Boden sanken und durch Filtriren leicht entfernt werden konnten. Die wässrige Lösung wurde zur Concentration der Base nochmals mit Kali versetzt und destillirt, die Base aus dem wässrigen Destillat mit festem Kali abgeschieden, getrennt und über Stangenkali getrocknet. Es resultirten so gut 12 g einer Base, welche bei zweimaliger fractionirter Destillation zum grössten Theil (ca. 7 g) zwischen 145—150° übergingen. Unterhalb dieser Temperatur waren nur 0.6 g, oberhalb derselben und zwar von 150—160° etwa 3 g destillirt. Wie die Analysen zeigten, bestand auch diese letztere Fraction aus methylirtem Pyridin.

I. 0.1332 g der Fraction 145—150° gaben 0.3776 g Kohlensäure und 0.0976 g Wasser.

II. 0.1219 g der Fraction 150—160° gaben 0.3450 g Kohlensäure und 0.0934 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für C_6H_7N
	I.	II.	
C	77.3	77.1	77.4 pCt.
H	8.1	8.4	7.5 »

Da nun bei der Oxydation (s. unten) nur Nicotinsäure erhalten wurde, also reines β-Picolin vorlag, andererseits aber der Siedepunkt dieser Base von Weidel[1]) zu 140.1⁰, von Zanoni[2]) zu 144—146⁰ und von Hesekiel[3]), der nach Zanoni's Methode die Base darstellte, zu 141.5—143.5⁰ angegeben wird, so wurde zur nochmaligen Siedepunktsbestimmung die Gesammtmenge der Base, mit Ausnahme des zur Oxydation verbrauchten Antheils, in das Quecksilbersalz verwandelt und daraus das Picolin wieder regenerirt. Das so gereinigte Product (gegen 8 g) destillirte nun ziemlich vollständig zwischen 146—151⁰, das meiste bei 148—149⁰, also ca. 6⁰ über dem zuletzt von Hesekiel angegebenen Siedepunkt; es zeigt starkes Lichtbrechungsvermögen und riecht ziemlich milde im Vergleich zu dem scharfen Geruch des käuflichen Picolins. Der niedrige Siedepunkt, das unwahrscheinliche optische Verhalten[3]), sowie die schlecht ausgebildeten Formen des Platinsalzes lassen die Reinheit der aus Acetamid und Glycerin dargestellten Base zweifelhaft erscheinen.

Oxydation.

Hatte die Base sich auch nach den Analysen als reines Picolin erwiesen, so konnte doch möglicherweise auch ein Gemenge zweier methylirter Pyridine vorliegen und wurde daher zur Oxydation jener geringe, unter 145⁰ übergegangene Antheil von 0.6 g mit 1.4 g der hochsiedenden Fraction 150—160⁰ verwandt, zusammen also 2 g. Die Oxydation wurde mit einer 2 procentigen Lösung von 7.2 g Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade vorgenommen. Nach 10- bis 12 stündigem Erhitzen und Stehen über Nacht war Entfärbung eingetreten, der Geruch nach Picolin indess noch nicht völlig verschwunden. Nach Abfiltriren vom Manganhyperoxyd wurde mit Schwefelsäure genau neutralisirt, eingedampft, das schwefelsaure Kali durch Alkohol verdrängt und das so gereinigte Kalisalz der Säure mittelst essigsauren Kupfers in das Kupfersalz übergeführt. Der amorphe, blaugrüne, voluminöse Niederschlag enthielt keine in Wasser löslichen Antheile (Abwesenheit von α-Picolin) und wurde mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt, was ca. 7 Stunden in Anspruch nahm. Die so gewonnene, in farblosen, kuglig gruppirten Nadeln krystallisirte Säure (fast 1 g Rohproduct) löste sich leicht und ohne jeden Rückstand in Alkohol (Abwesenheit von γ-Picolin) und schmolz roh bei 221—222⁰, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 227⁰ zu einer dunklen Flüssigkeit. Demnach war nur Nicotinsäure erhalten worden bei der Oxydation, das methylirte Pyridin also die reine β-Verbindung.

---

1) Diese Berichte XII, 1989.

2) Diese Berichte XV, 528; Ann. di chim. 1882, 13.

3) Diese Berichte XVIII, 3091.

Bei Analyse der Säure gaben:

0.1343 g, bei 110⁰ getrocknet, 0.2884 g Kohlensäure und 0.0556 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4N.COOH$
C	58.5	58.5 pCt.
H	4.5	4.0 »

Salze.

Das Platinsalz, $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$, wurde bereits von Baeyer[1]) eingehend untersucht. Zu seiner Darstellung habe ich Picolin der Fraction 145—150⁰ benutzt. Das Salz löst sich, ganz den Angaben von Baeyer entsprechend, leicht in heissem Wasser, ist auch in kaltem Wasser nur mässig schwer löslich, kaum löslich in Alkohol. Verdünnte Platinchloridlösung (ca. 5 procentige) erzeugt in der salzsauren Lösung der Base einen erst nach und nach auftretenden und zunehmenden Niederschlag, bestehend aus regelmässig vierseitig begrenzten oder auch langgestreckten mikroskopischen Rhomben mit abgestumpfter Ecke. Beim allmählichen Abscheiden aus der heiss bereiteten wässrigen Lösung erhält man das Salz — und zwar am schönsten bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure — in sehr einfach und scharf ausgebildeten Krystallen mit stark glänzenden Flächen. Dieses Salz kann selbst in kleinsten Mengen leicht in krystallographisch bestimmbaren Formen erhalten werden und erscheint daher geeignet, das β-Picolin leicht und mit Sicherheit nachzuweisen auch bei kleineren, zur Ausführung einer Oxydation kaum zureichenden Mengen.

Hr. Dr. H. Traube, der die krystallographische Untersuchung übernommen, wofür mir auch an dieser Stelle zu danken gestattet sei, fand die Krystalle völlig übereinstimmend mit den von Groth gemessenen, auch genau den gleichen Prismenwinkel, während letzterer nach den Messungen Hjortdahl's an den von Hesekiel dargestellten Krystallen über 1⁰ Differenz zeigt.

Die Krystalle werden an der Luft, wenn auch erst nach wochenlangem Liegen, allmählich matt, rasch dagegen im Exsiccator über Chlorcalcium oder Schwefelsäure unter Verlust von Krystallwasser.

0.2238 g verloren über Schwefelsäure bei 15 stündigem Stehen 0.0044 g, das ist 1.96 pCt.

0.2238 g verloren über Schwefelsäure bei 24 stündigem Stehen 0.0062 g, das ist 2.77 pCt.

0.2238 g verloren über Schwefelsäure bei 40 stündigem Stehen 0.0064 g, das ist 2.85 pCt.

Es war also nach 40 Stunden gerade 1 Mol. Wasser verloren gegangen; die Formel $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$ verlangt 2.9 pCt.

---

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 155, 285.

Wasser. Bei 100° verloren diese über Schwefelsäure entwässerten Krystalle nichts mehr an Gewicht, dagegen fand noch ein kleiner Gewichtsverlust von 0.0004 g (also zusammen 0.0068 g, das ist 3 pCt.) statt bei Erhöhung der Temperatur auf 120°; mit den letzten Spuren Wasser war also wohl auch etwas Salzsäure entwichen.

0.2142 g des so getrockneten Salzes hinterliessen 0.0702 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$
Pt	32.7	32.7 pCt.

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes, den Hesekiel irrthümlich zu 214° angiebt, liegt nach mehrfachen Bestimmungen bei 195°, wobei zugleich unter Gasentwicklung Zersetzung eintritt.

Wird das Platinsalz behufs Krystallwasserbestimmung gleich auf 120° erhitzt, wie ich es, den Angaben Baeyer's folgend, zuerst ausgeführt, so erhält man nicht einen Gewichtsverlust von 2.48 pCt., wie Baeyer wohl in Folge eines Versehens angiebt, sondern von 10.7 pCt., was einem Krystallwassergehalt von 4 Mol. Wasser entsprechen würde.

0.2416 g verloren durch 2stündiges Trocknen bei 115—120° an Gewicht 0.0259 g, d. i. 10.7 pCt.

Die Platinbestimmung des so getrockneten Salzes zeigte nun aber, dass mit dem Molekül Krystallwasser auch 1 Mol. Salzsäure entwichen war, die Krystallwasserbestimmung also nur im Exsiccator ausgeführt werden kann; denn

0.2078 g, bei 115—120° getrocknet, hinterliessen 0.0736 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $\left.\begin{matrix} C_6H_7N \cdot HCl \\ C_6H_7N \end{matrix}\right\} Pt + Cl_4$
Pt	35.4	34.8 pCt.

Beim Zurückrechnen der zur Platinbestimmung angewandten 0.2078 g auf ihr Gewicht vor dem Trocknen (0.2327 g) ergiebt sich, auf letzteres — also das wasserhaltige Salz — bezogen, ein Platingehalt von 31.6 pCt.; die Formel $(C_6H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$ verlangt 31.7 pCt. Platin.

Baeyer, der das gleiche Salz in anderer Weise erhalten, fasste es auf als ein Doppelsalz des normalen Salzes mit dem Andersonschen Platinopicolin. Der Schmelzpunkt dieses Salzes wurde bei 211—212° gefunden und dürfte also die Hesekiel'sche Angabe über das normale Salz hierauf zu beziehen sein.

Das Goldsalz, $C_6H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt wasserfrei. In der salzsauren Lösung der Base erzeugt Goldchlorid einen voluminösen krystallinischen Niederschlag dieses Salzes, das sich in Wasser unter Zusatz von Salzsäure in der Hitze ziemlich leicht löst; noch leichter ist es in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in hübschen Nadeln, die bei 182—183° schmelzen.

Das Quecksilbersalz hat die Zusammensetzung $C_6H_7N . HCl + 2 HgCl_2$ [1]), also ganz in Uebereinstimmung mit den Quecksilbersalzen von α- und γ-Picolin [2]), während ihm Hesekiel merkwürdigerweise die Formel $2 (C_6H_7N . HCl) . HgCl_2$ beilegt; auch soll es nach letzterem »nicht in beliebig saurer und beliebig concentrirter Lösung entstehen, sondern eine stark angesäuerte zu seiner Bildung verlangen [3])«. Dagegen fand ich, dass es immer entsteht bei genügendem Zusatz von Quecksilberchlorid und vor allem gerade bei Vermeidung eines grösseren Ueberschusses von Salzsäure, worin das Salz sehr leicht löslich ist.

Das Quecksilbersalz ist in reinem Wasser in der Kälte fast unlöslich, löst sich auch in der Hitze nur sehr schwer und in viel Wasser und krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung beim Abkühlen in zarten, baumartig verzweigten Nadeln, die zu grossen Kugeln gruppirt sind und die ganze Flüssigkeit erfüllen. In salzsäurehaltigem Wasser ist es bei weitem leichter löslich und krystallisirt aus den heiss bereiteten Lösungen, anscheinend je nach deren Gehalt an Salzsäure, in gestreiften, zackigen Blättern oder langen, gestreiften, derben Nadeln; bei allmählichem Ausscheiden, d. i. aus stärker sauren Lösungen, erhält man auch kleine, wohlausgebildete, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 139—140°. Das Salz wurde etwas eingehender untersucht, da es gelegentlich zur Isolirung von β-Picolin aus dem käuflichen Product benutzt werden soll.

Das Pikrat krystallisirt aus Wasser in schönen, gelben Nadeln, beim langsamen Ausscheiden in glänzenden, sechsseitigen Blättchen, und löst sich auch leicht in Alkohol; es schmilzt bei 142—143°.

β-Methylpiperidin.

Diese Piperidinbase wurde zuerst von Hesekiel [4]) dargestellt durch Reduction von β-Picolin in alkoholischer Lösung mittelst Natrium nach der bewährten Methode Ladenburg's. Das aus Strychnin erhaltene Picolin wurde in gleicher Weise der Reduction unterworfen und dabei gefunden, dass das Hexahydroproduct im Gegensatz zum β-Picolin und analog dem von Ladenburg [5]) dargestellten α-Methylpiperidin in Wasser sehr leicht löslich und anscheinend in jedem Verhältniss mischbar ist, während es nach Hesekiel schwerlöslich sein soll.

[1]) Analyse, siehe diese Berichte XX, 812.
[2]) O. Lange, diese Berichte XVIII, 3436.
[3]) Hesekiel, Dissertation, Hamburg 1886, 121.
[4]) Diese Berichte XVIII, 910 und Hesekiel, Dissertation, 129.
[5]) Diese Berichte XVIII, 47.

Das Chlorhydrat löst sich sehr leicht in Wasser wie in Alkohol und hinterbleibt beim Abdampfen der Lösungen krystallinisch; es ist hygroskopisch. Aus der Lösung in möglichst wenig absol. Alkohol erhält man das Salz auf Zusatz von trocknem Aether in blendend weissen Nadeln.

Die physiologische Untersuchung desselben hat Hr. Professor Dr. Falck übernommen; ausserdem beabsichtige ich diese Piperidinbase zu benutzen zur Darstellung von Tetrahydro-β-Methylpyridin behufs Vergleich, möglicherweise Identificirung mit der von mir aus Strychnin erhaltenen secundären Base.

Kiel, im October 1887.

---

568. C. Stoehr: Strychninsulfonsäuren.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. October.)

Das letzte Heft dieser Berichte enthält S. 509 ein Referat über eine Arbeit von Guareschi: Ueber einige Strychninsulfonsäuren. Die Originalpublication ist mir leider augenblicklich nicht zugänglich, doch enthält dieselbe nach erwähntem Referat im Wesentlichen nichts Anderes, als was ich schon vor längerer Zeit in diesen Berichten [1]) mitgetheilt habe. Da der Autor hiervon nicht Notiz genommen, dagegen auf die Arbeit von Loebisch und Schoop hinweist, so möchte ich demgegenüber hier feststellen, dass die letzteren allerdings zuerst eine Strychninmonosulfonsäure dargestellt haben wollen, dass indess diese vermeintliche Monosulfonsäure nach Eigenschaften, Darstellungsweise und nach den eigenen Analysen der HHrn. Loebisch und Schoop [2]) nicht darauf Anspruch machen kann, als solche betrachtet zu werden, vielmehr wohl ein Gemenge von Mono- und Disulfonsäure repräsentirte. Das Baryumsalz einer Monosulfonsäure des Strychnins, $(C_{21}H_{21}N_2O_2 \,.\, SO_3)_2Ba$, verlangt nämlich 14.2 pCt. Baryum und 6.6 pCt. Schwefel, während genannte Autoren 15.8 pCt. Baryum und 10.37 pCt. Schwefel fanden, mit welch' letzterem Resultat übereinstimmend sie allerdings 10.17 pCt. Schwefel irrthümlicherweise berechnen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3429.

[2]) Wiener Monatshefte VI, 857—858.

Angesichts dieser Thatsachen habe ich seinerzeit die Resultate meiner gleichzeitigen Untersuchungen über diesen Gegenstand sofort in Kürze zur Kenntniss gebracht und mir auch die weitere Bearbeitung vorbehalten. Indess scheint diese meine Mittheilung von Hrn. Guareschi übersehen worden zu sein; im Uebrigen freue ich mich, dass derselbe meine Resultate bestätigen konnte.

Kiel, am 1. October 1887.

---

569. L. Reher: Ueber Aethylchinolin.

[Aus dem chemischen Institut zu Kiel.]

(Eingegangen am 13. October.

In einer Mittheilung von O. Doebner[1]) ist die Darstellung des α-Aethylchinolins beschrieben, welches früher von mir auf anderem Wege erhalten wurde[2]). Da die von diesem Forscher gefundene Siedetemperatur der Base bei 245—246°, also um mehr als 10° niedriger lag, als die von mir beobachtete, so habe ich sowohl das α-Aethylchinolin als das γ-Aethylchinolin mit Hülfe der Platindoppelsalze gereinigt und die Siedepunkte beider Basen nochmals festgestellt.

Die Platinsalze sind sehr schwer löslich, und aus heisser, sehr starker oder concentrirter Salzsäure erhält man sie nach mehrfachem Umkrystallisiren ganz rein. Das γ-Aethylchinolinplatinchlorid ist in Salzsäure etwas schwerer löslich und krystallisirt daher aus Lösungen von Mischungen beider Salze zuerst aus. Die Schmelzpunkte wurden bei 189° für das Doppelsalz der α-Base, bei 203° für das der γ-Base beobachtet.

Nachdem die Salze mit Schwefelwasserstoff zerlegt waren, sott das zurückgewonnene α-Aethylchinolin bei 256.6—258.6° (corr.) und das γ-Aethylchinolin bei 271—274° (corr.) also innerhalb der früher von mir angegebenen Grenzen. — Bemerkenswerth ist, dass beide Basen ein Chromat in schönen rothen Nadeln lieferten, während es früher trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, diese Salze zur Krystallisation zu bringen. Es ist das ein weiterer Beleg für die Reinheit der beiden Körper. Auch die Zinkdoppelsalze wurden krystallinisch erhalten; das des γ-Aethylchinolins bildet weisse concentrisch vereinte Nadeln, die bei 195° zu einer klaren Flüssigkeit schmolzen.

---

[1]) Diese Berichte XX, 279.

[2]) Diese Berichte XIX, 2995.

Da ich von dem Quecksilberdoppelsalz des früher von mir erwähnten Diäthylchinolins[1]) noch eine grössere Menge in Händen hatte, stellte ich auch diese Base durch Zerlegen des Salzes her. Dieselbe bildet eine farblose, chinolinartig riechende Flüssigkeit, welche bei 282.8 – 284.8° (corr.) sott. — Das Platindoppelsalz wurde in orangerothen Nadeln erhalten, die bei 217° schmolzen, nachdem vorher schon Schwärzung eingetreten war.

Eine mit 0.1956 g Substanz ausgeführte Platinbestimmung ergab 25.18 pCt. Platin, während die Formel $(C_9H_5N[C_2H_5]_2HCl)_2, PtCl_4$ 24.96 pCt. Platin verlangt.

Die Oxydation der Base mit Chromsäure lieferte eine geringe Menge einer Säure in asbestfarbenen Nadeln, die gegen 190° schmolzen, deren geringe Menge aber eine genaue Untersuchung unmöglich machte.

570. L. M. Norton und H. A. Richardson: Ueber Leinölsäure.

(Eingegangen am 10. October.)

Bei einer Untersuchung über Leinölsäure, welche aus Leinöl dargestellt war, fanden wir es nothwendig, die Säure in einer Wasserstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 100° zu trocknen. Zu unserer Verwunderung waren wir nicht im Stande, ein constantes Gewicht zu erhalten. Nach 68 Stunden waren 20.36 pCt. der ursprünglichen Säuremenge verschwunden, während häufige Wägungen zeigten, dass die Gewichtsabnahme noch fortdauerte. Die Analyse ergab, dass keine Veränderung in der Zusammensetzung stattgefunden hatte. In der Ueberzeugung, dass Leinölsäure flüchtig sei, versuchten wir sie im Vacuum zu destilliren. Bei ungefähr 290° und einem Druck von 89 mm erhielten wir ein schönes farbloses Product, welches etwa drei Viertel der ursprünglichen etwas unreinen Säure betrug, ohne dass sich das geringste Anzeichen von Zersetzung bemerkbar machte. Es hinterblieb ein Rückstand, welcher noch nicht untersucht worden ist. Das Destillat besteht aus einer Säure, welche nunmehr unzersetzt im Vacuum destillirt werden kann. Das Product hat das spec. Gewicht 0.9108 bei 15° verglichen mit Wasser von 4°

[1]) Diese Berichte XIX, 3001.

und liefert bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_{20}H_{36}O_2$ übereinstimmen.

Die Dampfdichte der Substanz ist 153.

Ricinusölsäure giebt auf ähnliche Weise eine Säure, welche mit derselben Formel übereinstimmt und vielleicht mit der aus der sogenannten Leinölsäure gewonnenen Substanz identisch ist. Unsere Resultate veranlassen uns, der von Hagura und Friedreich[1]) ausgesprochenen Ansicht, die sogenannte Leinölsäure sei ein Gemisch von Säuren, uns anzuschliessen.

Wir beabsichtigen, die aus den Säuren der trocknenden Oele zu erhaltenden Destillationsproducte weiter zu untersuchen.

Boston. U. S. A.

---

571. Robert Otto und Adelbert Rössing: Zur Kenntniss der bei der Reduction der Dimethylmaleïnsäure und der αα-Dichlordimethylbernsteinsäure entstehenden Butandicarbonsäuren.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 11. October.)

In den Abhandlungen: Zur Kenntniss der Pyrocinchonsäure (Dimethylmaleïnsäure) und Dichloradipinsäure (αα-Dichlordimethylbernsteinsäure) aus α-Dichlorpropionsäure, welche der Eine von uns gemeinschaftlich mit H. Beckurts im Jahre 1885 in diesen Berichten veröffentlicht hat[2]), ist unter Anderm das Verhalten der einen wie der anderen jener Säuren gegen Reductionsmittel besprochen worden. Aus der Dimethylmaleïnsäure wurden bei der Reduction mittelst Jodwasserstoff zwei Butandicarbonsäuren erhalten, von welchen die eine, schwerer lösliche, bei 193—194° schmolz, die andere den Schmelzpunkt 118—120° besass. Jene Säure, welche sich als identisch erwies mit der von uns nach dem Vorgange von J. Wislicenus aus α-Brompropionsäure und molekularem Silber erhaltenen krystallisirenden Säure, sowie mit der durch Reduction aus der Pyrocinchonsäure von W. Roser[3]) mit Jodwasserstoff, von H. Weidel und R. Brix[4])

---

[1]) Monatsh. für Chem. VIII, 164.

[2]) Diese Berichte XVIII, 826 u. 847.

[3]) Diese Berichte XV, 2012.

[4]) Sitzungsber. der mathemat.-naturw. Klasse der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien, Jahrgang 1882, S. 337.

mittelst Natriumamalgam und von E. v. Meyer[1]) aus dem Kyanäthin erhaltenen Butandicarbonsäure, wurde als die symmetrische Dimethylbernsteinsäure angesprochen. Das zweite Reductionsproduct hielten Otto u. Beckurts für identisch mit der von Conrad und Bischoff als Aethylmethylmalonsäure beschriebenen Säure der Reihe der Butandicarbonsäuren[2]).

Bei Anwendung von Natriumamalgam als Reductionsmittel entstand aus der Pyrocinchonsäure bei dem einen Versuche neben *s*-Dimethylbernsteinsäure eine Butandicarbonsäure in geringer Menge, welche bei 240—241° schmolz, bei dem zweiten ausser *s*-Dimethylbernsteinsäure nur eine kleine Menge der Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkte 118—120°. Durch Behandlung mit Zink in wässriger Lösung lieferte die Dimethylmaleïnsäure nur *s*-Dimethylbernsteinsäure.

Als Reductionsproducte der $\alpha\alpha$-Dichlordimethylbernsteinsäure (der Säure, welche neben der Pyrocinchonsäure bei Einwirkung von molekularem Silber auf α-Dichlorpropionsäure entsteht, früher schlechtweg Dichloradipinsäure genannt) endlich resultirten *s*-Dimethylbernsteinsäure und die Butandicarbonsäure vom Schmp. 240—241°, falls zur Reduction Natriumamalgam in wässriger Lösung angewandt wurde. Bei Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure hingegen ergab sich aus der Dichloradipinsäure ausser *s*-Dimethylbernsteinsäure und einer sehr geringen Menge der Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkte 118—120° eine bei 97—98° schmelzende Säure, von welcher wir annahmen, dass sie höchst wahrscheinlich identisch sei mit der von Tate[3]) als Propylmalonsäure beschriebenen und bei 96° schmelzenden Verbindung.

Mittlerweile ist die *s*-Dimethylbernsteinsäure nun auch von C. Rach[4]) durch Reduction der Pyrocinchonsäure und von C. A. Bischoff und C. Rach[5]) u. A. aus der α-β-Dimethyläthenyltricarbonsäure und dem Dimethylacetylentetracarbonsäureester, sowie endlich von R. Leuckart[6]) aus der Butenyltricarbonsäure dargestellt und namentlich auf ihr Verhalten in höherer Temperatur untersucht worden. Da die genannten Forscher dabei zu Resultaten gelangten, welche nicht völlig im Einklange standen mit denjenigen, zu welchen der Eine von uns auf Grund

---

[1]) Journal f. pract. Chemie (2), XXVI, 337.

[2]) Ann. Chem. Pharm. CCIV, 146.

[3]) Inaugural-Dissertation, Würzburg 1879.

[4]) Ueber die Einwirkung nascenter Blausäure auf den Acetbernsteinsäureester. Ann. chem. Pharm. CCXXXIV, 35.

[5]) Ueber Hydropyrocinchonsäure (*s*-Dimethylbernsteinsäure). Ebendaselbst CCXXXIV, 54.

[6]) Ueber symmetrische und unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure. Diese Berichte XVIII, 2344.

von ähnlichen Versuchen gelangt war, die er gemeinschaftlich mit Beckurts unter Anwendung von *s*-Dimethylbernsteinsäure aus Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure angestellt hatte, und da hiernach in völligen Widersprüchen mit der Theorie zwei *s*-Dimethylbernsteinsäuren angenommen werden mussten, welche bei gleichen physikalischen Eigenschaften ein verschiedenes Verhalten bei höherer Temperatur zeigten, so schien eine Wiederholung der früheren Versuche angezeigt. Das zur Vornahme dieser dargestellte Material setzte uns in den Stand, auch andere in der früheren Arbeit über Dimethylmaleïnsäure und Dichloradipinsäure enthaltene Angaben einer Prüfung zu unterziehen, sowie einige neue Versuche behufs weiterer Erforschung der Butandicarbonsäuren vorzunehmen. Wir beabsichtigten ursprünglich die Arbeit erst dann der Oeffentlichkeit zu übergeben, wenn durch dieselbe auch die Frage nach Zahl und Art der bei der Reduction der Pyrocinchonsäure und der Dichloradipinsäure entstehenden Butandicarbonsäuren wenigstens einigermaassen gelöst war; da aber dem Vernehmen nach der Gegenstand auch von anderer Seite in Angriff genommen worden ist, so schien es uns gerathen, mit der Veröffentlichung unserer hisherigen Versuchsergebnisse nicht länger zu zögern, zumal dieselben aus diesem oder jenem Grunde Interesse erregen dürften, auch wenn sie zum Theil von ihrem Abschluss noch mehr oder weniger entfernt sind, und dieser durch die Schwierigkeit des zu beschaffenden Materiales unliebsam in die Ferne gerückt wird.

I. Die bei 193—194° schmelzende Butandicarbonsäure.

Verhalten bei höherer Temperatur.

In der mehrfach erwähnten Abhandlung über Pyrocinchonsäure u. s. w. wurde angegeben, dass die Butandicarbonsäure, welche sich entweder allein oder in vorwiegender Menge aus jener Säure unter der Einwirkung von Reductionsmitteln bildete und auch als hervorragendstes Reductionsproduct der Dichloradipinsäure erhalten wurde, im Falle man sie in ein etwa auf 190° erhitztes Bad bringe, bei 193 bis 194° sich verflüssige, unter Wasserabspaltung in ihr Anhydrid übergehe, welches seinerseits bei 186—187° schmelze, und dass denselben Schmelzpunkt das nach dem Anschütz'schen Verfahren aus jener Säure mittelst Acetylchlorid dargestellte Anhydrid zeige. Neuere Versuche haben nun ergeben, dass sich bei jener Temperatur die in Rede stehende Butandicarbonsäure, wenn überhaupt, jedenfalls nur sehr langsam vollständig in ihr Anhydrid, vielleicht nur in eine Anhydrosäure verwandelt, dass aber die Anhydridbildung leicht auf dem Wege der Destillation eintritt, und dass das Product in völliger Uebereinstimmung mit den betreffenden Angaben von Bischoff und Rach bei 86—87° schmilzt, sowie aus wasserfreiem Aether in ansehnlichen

vierseitigen, höchst wahrscheinlich rhombischen Tafeln krystallisirt. Hiernach kann es nicht dem leisesten Zweifel mehr unterliegen, dass die frühere Annahme, wonach jene Butandicarbonsäure aus Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure die symmetrische Dimethylbernsteinsäure: $\begin{array}{l} CH_3 . CH . COOH \\ CH_3 . CH . COOH \end{array}$, und identisch mit der Isoadipinsäure von v. Meyer und der Hydropyrocinchonsäure von Rach sein sollte, die richtige ist. Nachdem wir durch grössere Mengen von Material in die Lage gesetzt wurden, die Verbindung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und schliesslich aus Aether in den Zustand absoluter Reinheit überzuführen, ergab sich als Schmelzpunkt für dieselbe genau die Temperatur von 195°. Nicht die leiseste Menge der Säure schmolz darüber oder darunter, vorausgesetzt, dass, zur Verhütung von Anhydridbildung bei niederer Temperatur, die Probe bei dem Schmelzversuche in ein auf etwa 192° erwärmtes Bad hineingebracht wurde; anderenfalls traten die schon früher erwähnten Erscheinungen ein, welche den Schmelzpunkt mehr oder weniger beeinflussen, so dass wir wenigstens in annähernder Uebereinstimmung mit Bischoff und Rach diesen nicht gerade für ein zu empfehlendes Mittel zur Identitätsbestimmung der Verbindung halten können[1]).

Es ist ferner früher behauptet worden, dass sich die *s*-Dimethylbernsteinsäure einfach auf dem Wege des Erhitzens bis zur (vermeintlichen) Anhydridbildung und Aufnehmen des Productes in Wasser zum Theil in eine isomere Butandicarbonsäure verwandeln lasse, welche identisch sei mit der unter Umständen bei Reduction der Pyrocinchonsäure und auch der Dichloradipinsäure in geringer Menge entstehenden Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkte 240—241°. Alle neueren Versuche, wobei die Dimethylbernsteinsäure sowohl bis zur Destillation, d. h. zur wirklichen Anhydridbildung, als auch in der früheren Weise, also nur bis zur vermeintlichen Bildung des Anhydrids erhitzt wurde, die *s*-Dimethylbernsteinsäure in die höher schmelzende Säure zu verwandeln, haben nur negative Resultate er-

---

[1]) Wir haben neuerdings nochmals aus reiner *s*-Dimethylbernsteinsäure das Bleisalz dargestellt, um womöglich den Widerspruch der früheren Angaben hinsichtlich des Wassergehaltes von Meyer und Otto und Beckurts zu beseitigen (a. a. O. 18, 841 und 852, Anmerkung 1). Leider aber vergeblich! Das durch Fällung bei gewöhlicher Temperatur dargestellte lufttrockene Salz verlor bis 150° 1.5 pCt. Wasser und war dann wasserfrei. Ein lufttrockenes Salz einer anderen Darstellung (die Fällung war lauwarm vorgenommen worden) enthielt 4.9 pCt. Wasser bei 120° und enthielt dann kein Krystallwasser mehr. Das Salz scheint auch hiernach mit wechselnden Mengen Wasser auftreten zu können.

geben. Und doch behauptet Beckurts, welcher früher die bezüglichen Versuche angestellt hat, ganz bestimmt, dass es ihm nicht einmal, sondern wiederholt, wenn auch nicht regelmässig, gelungen sei, jene partielle Umwandlung, und zwar unter Anwendung eines Präparates, welches eine Verunreinigung mit der höher schmelzenden Säure nicht hätte enthalten können, zu Stande zu bringen! Unter den von seinen damaligen Versuchen herrührenden Präparaten befand sich noch eine kleine Menge der Säure, die auf dem angegebenen Wege aus der *s*-Dimethylbernsteinsäure dargestellt sein soll. Die Säure, deren Schmelzpunkt genau bei 241^0 lag, wurde zum Ueberfluss noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0.2138 g gaben bei der Verbrennung 0.387 g Kohlensäure und 0.1305 g Wasser, entsprechend 49.37 pCt. Kohlenstoff und 6.77 pCt. Wasserstoff.

Da die Formel $C_6H_{10}O_4$ 49.31 pCt. Kohlenstoff und 6.85 pCt. Wasserstoff verlangt, und da auch der früher schon bestimmte Silbergehalt des Silbersalzes der Säure zu der Formel $C_6H_8Ag_2O_4$ stimmt, so unterliegt es keinem Zweifel, dass in der That hier eine bei 241^0 schmelzende Butandicarbonsäure vorliegt. Somit ständen wir denn in diesem Falle vor einem vorläufig nicht zu lösenden Räthsel!

Während Bischoff und Rach behaupten, dass das durch Erhitzen aus der *s*-Dimethylbernsteinsäure resultirende, bei 87^0 schmelzende Anhydrid durch Aufnahme in Wasser nur die symmetrische Dimethylbernsteinsäure regenerire, hat Leuckart[1]) angegeben, dass dabei ausser dieser Säure noch ein »scharf« bei 121—122^0 schmelzender Körper entstehe. Dem ist in der That so!

Einige Gramm *s*-Dimethylbernsteinsäure, von deren Reinheit wir uns vorher durch Schmelzpunktsbestimmung überzeugt hatten, wurden der Destillation unterworfen, das Anhydrid, welches nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 86^0 schmolz, in Wasser gelöst, die Lösung einige Zeit bei Wasserbadwärme stehen gelassen und dann zur Krystallisation gebracht.

Es schied sich zunächst *s*-Dimethylbernsteinsäure, schliesslich aber, etwa die Hälfte des Reactionsproductes betragend, eine Verbindung aus, die nach ihren krystallographischen Eigenschaften und namentlich auch nach ihrem bei 119—121^0 liegenden Schmelzpunkte nur identisch sein kann mit der Butandicarbonsäure von etwa gleichem Schmelzpunkte, welche in der früheren Arbeit über Pyrocinchonsäure als Aethylmethylmalonsäure angesprochen worden ist.

Ein zweiter, in gleicher Weise mit *s*-Dimethylbernsteinsäure, welche glatt zwischen 192—195^0 schmolz, aber von einer anderen Darstellung herrührte, in derselben Weise wie der erste angestellter

---

[1]) A. a. O.

Versuch führte zu einem ähnlichen Resultate. Somit lässt sich die *s*-Dimethylbernsteinsäure durch Ueberführung in ihr Anhydrid und Aufnahme desselben in Wasser zum Theil in die bei 121° schmelzende Butandicarbonsäure verwandeln.

Verhalten gegen Acetylchlorid.

Behandelt man die *s*-Dimethylbernsteinsäure in gelinder Wärme mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid nach der Anschütz'schen Methode, so wird sie leicht und vollständig in ein Anhydrid verwandelt, welches aus Aether, worin es sich sehr reichlich löst, in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirt. Diese Verbindung schmilzt keineswegs, wie das aus der *s*-Dimethylbernsteinsäure durch Destillation entstehende Anhydrid, bei 87°, sondern weit niedriger, bereits bei 38°, ist also isomer mit dem letzteren!

0.4044 g der Verbindung gaben bei der Verbrennung 0.834 g Kohlensäure und 0.2307 g Wasser, entsprechend 56,24 pCt. Kohlenstoff und 6.33 pCt. Wasser. Die Formel $\begin{array}{l} CH_3.CH.CO \\ \quad\;\; | \\ CH_3.CH.CO \end{array}\!\!\Big>O$ verlangt 56.25 pCt. Kohlenstoff und 6.25 pOt. Wasserstoff.

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass höchst interessanter Weise zwei isomere Anhydride der *s*-Dimethylbernsteinsäure existiren. Ueber den Grund der Verschiedenheit der beiden Verbindungen glauben wir uns aber theoretischer Speculationen so lange enthalten zu sollen, bis durch Erforschung der chemischen Reactionen, die wir uns vorbehalten, die dazu nöthigen Anhaltspunkte gewonnen sein werden. Für jetzt wollen wir nur noch erwähnen, dass das mittelst Acetylchlorid aus der *s*-Dimethylbernsteinsäure dargestellte Anhydrid zum Unterschiede von der isomeren Verbindung durch Behandlung mit Wasser lediglich die ursprüngliche, bei 195° schmelzende Säure regenerirt [1]).

Mit den krystallographischen Eigenschaften des bei 38° schmelzenden Anhydrids hat sich Hr. Dr. H. Vater, Privatdocent am Polytechnikum zu Dresden, beschäftigt und uns in dieser Hinsicht Nachstehendes gütigst mitgetheilt:

»Es lässt sich nur folgendes ermitteln: Die übersandten Krystalle sind sämmtlich hohl, und sind die Aussenwände derselben ungemein dünn. Im durchfallenden Licht unter dem Mikroskop erweist sich die anscheinend an sich farblose Substanz durch ein ungleichmässig ver-

---

[1]) Diese zwischen 194—195° schmelzende Säure wurde durch Destillation in bei 86° schmelzendes Anhydrid und dieses durch Aufnehmen in Wasser wieder in ein Gemenge von *s*-Dimethylbernsteinsäure und der Säure vom Schmelzpunkte 121—122° verwandelt, völlig übereinstimmend mit den Resultaten der oben besprochenen Versuche.

theiltes Pigment kaffeebraun gefärbt. Im auffallenden Licht ist die Substanz wegen der (mikroskopischen) Rauhheit ihrer Oberfläche und ihres Reichthums an Poren weiss und matt. Drei besonders kleine, aber verhältnissmässig am besten ausgebildete Krystalle mit schwachem Glasglanz sind rhombisch umgrenzte Tafeln. Dieselben sind doppelbrechend und löschen unter dem Orthoskop diagonal aus. Der spitze Innenwinkel wurde zu 79.9°, 78.0° bezw. 83.9° gefunden. Eine bestimmte Deutung dieser rhombisch umgrenzten Flächen ist wegen der sehr mangelhaften Ausbildung der Krystalle nicht möglich.«

II. Die bei 118—120° schmelzende Butandicarbonsäure.

Verhalten bei höherer Temperatur.

Dieses Reductionsproduct der Pyrocinchonsäure wie der Dichloradipinsäure wurde auf Grund seiner Krystallform, seines Schmelzpunktes und nach seinem Verhalten beim Erhitzen, von Otto und Beckurts für Aethylmethylmalonsäure gehalten. Diese beobachteten, dass sich dasselbe bei etwa 180° vergaste, und indem sie glaubten, dass dabei Zersetzung in Kohlensäure und Methyläthylessigsäure stattfinde, identificirten sie es mit jener Säure. Neuere, mit grösseren Mengen Material exact ausgeführte Versuche haben nun unzweifelhaft ergeben, dass die in Rede stehende Säure beim Erhitzen auf jene Temperatur, ja selbst bei der Destillation, keine Kohlensäure abspaltet, sondern im wesentlichen unverändert bleibt, also nicht identisch mit der Aethylmethylmalonsäure von Bischoff sein kann.

Als z. B. einige Gramm der Säure etwa 2 Stunden auf 180° erhitzt waren, zeigte sich dieselbe, abgesehen von einer geringen Bräunung, die unter Auftreten eines an Caramel oder Pyrotraubensäure erinnernden Geruches sich vollzogen hatte[1]), nach dem Erkalten unverändert; der Schmelzpunkt der erstarrten Masse lag zwischen 110—118°, und aus der Lösung derselben in Wasser krystallisirte glatt bei 121° schmelzende Säure.

Dieses ist auch der Schmelzpunkt, der nach neueren Erfahrungen der reinen Säure zukommt. Auch die destillirte Säure erwies sich als unverändert. Da die Verbindung, über deren Constitution wir vor der Hand uns nicht zu äussern wagen, auch auf oben angegebenem Wege aus der Säure vom Schmelzpunkt 195°, der *s*-Dimethylbernsteinsäure, entsteht, so muss sie aber mit dieser nahe verwandt sein. Sie unterscheidet sich von letzterer auch durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser und namentlich durch ihre Krystallform, hierdurch so

---

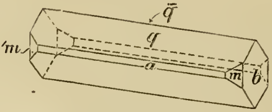
[1]) Gasentwickelung zeigte sich nur beim Beginn des Erhitzens; diese beruht jedoch nicht auf dem Austritt von Kohlensäure, wie aus dem Verhalten gegen Kalkwasser entnommen werden konnte.

wesentlich, dass schon ein ungeübtes Auge in der Lage ist, die meist wohlausgebildeten, durchsichtigen, wasserhellen Krystalle derselben unter den weissen, opaken, undeutlichen (triklinen) Nadeln der höher schmelzenden Säure mit Leichtigkeit zu erkennen.

Hr. Dr. Vater theilt uns in Bezug auf die krystallographischen Eigenschaften der Säure Folgendes mit:

»Krystallsystem: Rhombisch.

a : b : c = 0.92 : 1 : 0.76.



Die Krystalle (siehe Figur) sind nach der Makroaxe prismatisch entwickelt und zeigen nur folgende Flächen: q = $\bar{P}\infty$ (101), b = $\infty\breve{P}\infty$ (010), m = ∞P (110) und a = $\infty\bar{P}\infty$ (100). Die dem unbewaffneten Auge wohlausgebildet erscheinenden Krystalle werden aus einer grösseren Anzahl subparalleler Individuen aufgebaut, wesshalb die Winkelwerthe beträchtlichen Schwankungen unterworfen sind.

$$'m : m = (1\bar{1}0) : (110) = 84^0\ 56' \text{(approx).}$$
$$q : q = (\bar{1}01) : (101) = 79^0\ 19' \text{(approx).}$$

Sehr vollkommene Spaltbarkeit findet sich nach *b*, *a* und *m*, und nimmt die Vollkommenheit derselben in der Reihenfolge *b*, *a*, *m* in kaum merklichem Grade ab.

Die Substanz ist in chemisch reinem Zustande farblos. Einige der vorliegenden Krystalle haben eine farblose Kernform; im allgemeinen sind dieselben durch eine geringe Verunreinigung wachsgelb bis gelblich-braun gefärbt. Die Krystallflächen zeigen einen wachsähnlichen Glanz, die Spaltflächen schwachen Glasglanz.

Aus keiner der Spaltflächen tritt eine optische Axe in Luft aus. Bei Versuchen zur Herstellung von Präparaten in anderen Richtungen zerbröckelt die Substanz wegen der sehr vollkommenen Spaltbarkeit nach 4 Richtungen vollständig.«

Bei der Elementaranalyse gaben 0.3013 g Substanz 0.5445 g Kohlensäure und 0.1838 g Wasser, entsprechend 49.23 pCt. Kohlenstoff und 6.80 pCt. Wasserstoff. Da die Formel $C_6H_{10}O_4$ 49.31 pCt. Kohlenstoff und 6.85 pCt. Wasserstoff verlangt und da der Metallgehalt des Silbersalzes der Säure nach früheren Mittheilungen mit der Formel $C_6H_8Ag_2O_4$ übereinstimmt, so unterliegt es keinem Zweifel, dass hier eine bislang nicht beschriebene Butandicarbonsäure vorliegt.

Verhalten gegen Acetylchlorid.

Es ist nun höchst bemerkenswerth, dass sich die Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkt 121⁰, welche durch Erhitzen nicht anhydridisirt wird, mittelst Acetylchlorid leicht in ein Anhydrid verwandeln

lässt, dass dieses Anhydrid — nach mehrfachen Beobachtungen — bei 86—87° schmilzt, also bei derselben Temperatur wie das aus der *s*-Dimethylbernsteinsäure durch Erhitzen resultirende Anhydrid und auch anscheinend mit diesem gleiche Krystallform hat. Dennoch könnte es als identisch damit angesehen werden, wenn es sich nicht gegen Wasser verschieden von dem anderen Anhydride verhielte. Während nämlich das bei 87° schmelzende Anhydrid der *s*-Dimethylbernsteinsäure, wie wir oben zeigten, durch Wasser in ein Gemenge von *s*-Dimethylbernsteinsäure und die Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkt 121° verwandelt wird, regenerirt das aus dieser Säure und Acetylchlorid erzeugte Anhydrid unter gleichen Bedingungen im wesentlichen nur die ursprüngliche Verbindung!!

Wir begnügen uns damit, einen der von uns angestellten Versuche zum Beweise für die Richtigkeit der Behauptungen kurz zu besprechen. Einige Gramm der bei 121° schmelzenden Butandicarbonsäure wurden mit einigen Kubikcentimetern Acetylchlorid im Oelbade 2 Stunden gelinde erwärmt. Die Lösung schied beim Verdunsten des überschüssigen Acetylchlorids u. s. w. grosse eisblumenartige Krystalle aus, die nach dem Pressen zwischen Papier aus ihrer Lösung in wasserfreiem Aether in 4 seitigen Tafeln krystallisirten, die bei 86—87° glatt schmolzen und, in Wasser aufgenommen, bei sofortigem Verdunsten der Lösung ein Product gaben, von welchem der grösste Theil bei 120—121°, der Rest bis 125° schmolz. Nachdem dieselbe Lösung 12 Stunden bei gelinder Wärme verweilt hatte, gab sie eine Säure deren Schmelzpunkt glatt zwischen 127 und 129° lag [1]).

Verhielt sich das aus *s*-Dimethylbernsteinsäure bei der Destillation entstehende Anhydrid gegen Wasser gleich dem aus der Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkte 121° mittelst Acetylchlorid hervorgehenden, so dürfte man vielleicht annehmen, dass die beiden Säuren im Verhältnisse der Maleïnsäure und Fumarsäure ständen.

Wir haben Hrn. Prof. Kloos hierselbst die beiden in Rede stehenden Anhydride zur krystallographischen Vergleichung übergeben und von diesem folgende Auskunft erhalten:

»Meiner Meinung nach ist die Krystallform der beiden Körper identisch. Bereits mit der Lupe erkennt man, dass die Aggregate in den Bechergläschen [2]) aus Tafeln von rhombischer Form bestehen, mit annähernd den gleichen Winkeln, wie die isolirten, grösseren

---

[1]) Bei einem zweiten Versuche regenerirte das mittelst Acetylchlorid erhaltene Anhydrid der Säure von Schmp. 121° nur bei dieser Temperatur schmelzende Säure. Die Lösung des Anhydrids war sofort nach der Darstellung etwa innerhalb 12 Stunden zur Verdunstung gebracht.

[2]) Das aus *s*-Dimethylbernsteinsäure durch Erhitzen dargestellte Präparat enthaltend.

Krystalle zwischen den Uhrgläsern[1]). Die Tafeln sind nur kleiner und dünner. Bei Messung unter dem Mikroskope erhalte ich für beide Körper Winkel von 117—118° resp. 63—62°.

Die Tafeln löschen im polarisirten Lichte bei gekreuzten Nicols sämmtlich parallel ihren Diagonalen aus, sind daher mit grösster Wahrscheinlichkeit, wenn auch nicht mit absoluter Gewissheit, rhombisch.

Eingehendere Untersuchungen habe ich noch nicht machen können, namentlich nicht in Bezug auf Axenbilder. Messungen der Winkel werden schwerlich ausführbar sein, da die Randflächen sehr schmal sind.«

Es möge uns schliesslich gestattet sein, die beregten wesentlichsten Unterschiede der beiden Butandicarbonsäuren der besseren Uebersicht wegen tabellarisch zusammen zu stellen.

	Verhalten beim Erhitzen.	Verhalten gegen Acetylchlorid.
s-Dimethylbernsteinsäure. Schmp. 195°.	Giebt Anhydrid. Schmp. 87° (I.)	Giebt Anhydrid Schm. 38° (II.)
Butandicarbonsäure Schmp. 121°.	Bleibt unverändert.	Giebt Anhydrid Schmp. 87° (III.)

Verhalten der Anhydride gegen Wasser.

I. Giebt *s*-Dimethylbernsteinsäure und Butandicarbonsäure vom Schmp. 121°.

II. Giebt nur *s*-Dimethylbernsteinsäure.

III. Giebt im Wesentlichen eine Butandicarbonsäure vom Schmp. 121°.

III. Zur Frage nach den Reductionsproducten der Dimethylmaleïnsäure.

Rach hat die Vermuthung aufgestellt, dass in alkalischer Lösung (Natriumamalgam) die Reduction der Dimethylmaleïnsäure unausführbar zu sein scheine. Er hat dabei offenbar übersehen, dass eine solche bereits von Otto und Beckurts ausgeführt und beschrieben war (s. oben). Durch Zink und Schwefelsäure reducirte Rach die Säure glatt zu *s*-Dimethylbernsteinsäure[2]); auch uns hat es bei einem neuerdings mit 6 g Pyrocinchonsäure genau nach dem Vorgange von Rach angestellten Versuche nicht gelingen wollen, ausser jenen Reductionsproducten noch andere nachzuweisen. Schon durch Zink

---

[1]) Aus Butandicarbonsäure vom Schmp. 121° mittelst Acetylchlorids.

[2]) Bischoff und Rach sagen: Reine Pyrocinchonsäure liefert durch glatt verlaufende Reduction ausschliesslich *s*-Dimethylbernsteinsäure. Was soll damit gesagt sein? Soll dadurch vielleicht die Behauptung, dass reine Pyrocinchonsäure mittelst Natriumamalgam auch noch andere Säuren liefere, in Zweifel gezogen werden?

allein wird übrigens die in Rede stehende Säure reducirt, und zwar nach den früheren Beobachtungen von Otto und Beckurts einzig und allein zu *s*-Dimethylbernsteinsäure[1]).

IV. Zur Frage nach den Reductionsproducten der $\alpha\alpha$-Dichlordimethylbernsteinsäure (Dichloradipinsäure).

10 g chemisch reiner Dichloradipinsäure wurden in verdünnter wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Zink und Schwefelsäure so lange behandelt, bis das Reactionsproduct sich frei von Chlor erwies. Die Menge dieses betrug ungefähr 6 g. Die bei der fractionirten Krystallisation erhaltenen Antheile zeigten die folgenden Schmelzpunkte:

Fraction 1	. . .	Schmelzpunkt	192—195°
» 2	. . .	»	185—187°
» 3	. . .	»	185—222° !!
» 4	. . .	»	122—125°
» 5	. . .	»	98—125°[2])

Das Hauptreductionsproduct war das vom Schmelzpunkt 192—195; es gab bei einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 195° schmelzende *s*-Dimethylbernsteinsäure.

30 g chemisch reine Dichloradipinsäure wurden in Wasser mittelst Natriumamalgam reducirt. Die Gesammtmenge des aus der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure aufnehmbaren starren Reductionsproductes betrug auffallender Weise nur 9 g!

Die bei der fractionirten Krystallisation erhaltenen Antheile zeigten die folgenden Schmelzpunkte.

Fraction 1	. . .	Schmelzpunkt	195°
» 2	. . .	»	126—129°
» 3	. . .	»	120—126°
» 4	. . .	»	114—122°[3])
» 5	. . .	»	115—120°

Letztere erweicht aber schon unter 100° etwas.

---

[1]) In den Tabellen zu der mehrfach erwähnten Arbeit von Rach und Bischoff, welche die Angaben der Autoren über die *s*-Dimethylbernsteinsäure enthält, ist irrthümlicher Weise behauptet worden, dass diese Säure von Rach aus der Pyrocinchonsäure mittelst Natriumamalgam reducirt sei. Bei Anfertigung dieser Tabelle scheinen die Autoren auch übersehen zu haben, dass zuerst Otto und Beckurts eine in allen Eigenschaften mit der Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkt 193—194° aus Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure übereinstimmende Säure nach dem Vorgange von Wislicenus aus α-Brompropionsäure erhielten. Die Identität dieser Säure mit jenen gab aber für Otto und Beckurts ein entscheidendes Moment für die Beurtheilung der Constitution der letzteren ab. Desshalb hätte füglich dieser Beobachtung auch ein Platz in jener Tabelle gebührt.

[2]) Ein kleiner Rest schmolz erst beim Erhitzen auf 185°.

[3]) Ein sehr geringer Rest schmolz erst gegen 180°.

Nachschrift. Den geringen Rest der Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkt 241°, welcher uns noch zur Verfügung stand, haben wir verwerthet, um ihn auf sein Verhalten gegen Acetylchlorid und bei der Destillation zu prüfen. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Säure durch Erhitzen mit Acetylchlorid unter gewöhnlichem Druck keine, bei der Destillation eine nennenswerthe Veränderung nicht erleidet. Das aus Aether umkrystallisirte Destillationsproduct schmolz weitaus zum grössten Theil bei 240°, nur ein sehr geringer Theil zeigte bei etwa 190° eine Erweichung. Das aus Aether umkrystallisirte Product der Einwirkung von Acetylchlorid hingegen schmolz glatt bei 241°.

---

572. Georg Bender: Ueber die Einwirkung des Monochloracetessigäthers auf Phenylhydrazin.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in der Ueberschrift genannten Substanzen wirken äusserst heftig auf einander ein und liefern ein stark durch Schmieren verunreinigtes Reactionsproduct, wenn sie ohne Verdünnungsmittel zusammengebracht werden. Ich löste daher Phenylhydrazin (2 Moleküle) in viel Aether und liess den mit Aether verdünnten Chloracetessigäther (1 Molekül) langsam zu dieser Lösung tropfen. Es scheidet sich salzsaures Phenylhydrazin ab und der Aether hinterlässt nach dem Abdunsten einen prachtvoll krystallisirenden tiefrothen Körper, der grosse Aehnlichkeit mit Azobenzol besitzt. Nach der Analyse kommt ihm die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$ zu.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	66.06	66.34 pCt.
H	6.42	6.65 »
N	12.85	12.84 »

und er ist daher nach folgender Gleichung entstanden:

$$2\,C_6H_8N_2 + C_6H_9O_3Cl = C_6H_8N_2 \,.\, HCl + H_2O + C_{12}H_{14}N_2O_2\,.$$

Das rohe Product ist durch eine geringe Menge schmieriger Nebenproducte verunreinigt, die leicht durch einmaliges Krystallisiren aus heissem Sprit, in dem der Körper sehr leicht löslich ist, entfernt werden. Man erhält so prachtvolle lange rothe Nadeln, die bei 50.5°

schmelzen. Da die Reaction nahezu glatt verläuft und der Körper in kaltem Sprit kaum löslich ist, so ist die Ausbeute nahezu quantitativ.

Der Körper ist seiner Entstehung nach ein Aether und wird demgemäss durch alkoholisches Kali in das entsprechende Salz verwandelt. Die Verseifung wird so ausgeführt, dass man die Substanz in absolutem Alkohol in der Wärme löst und alkoholisches Kali zufügt. Nach kurzem Erwärmen im Wasserbad erstarrt die tiefrothe Flüssigkeit zu einer rothgelben Krystallmasse. Nach dem Absaugen wird das Kalisalz aus Sprit umkrystallisirt und so in glänzenden rothgelben Schuppen erhalten, welche die erwartete Zusammensetzung besitzen:

	Ber. für $C_{10}H_9KN_2O_2$	Gefunden
C	52.63	52.51 pCt.
H	3.94	4.55 »
N	12.28	12.29 »

Die Verbrennung wurde mit Bleichromat ausgeführt.

Das Salz ist äusserst löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Durch Versetzen der wässerigen Lösung mit einer Chlorcalciumlösung erhält man ein in Wasser schwerlösliches und daraus in prachtvollen rothgelben Schuppen krystallisirendes Kalksalz.

Wird das Kalisalz in wässeriger Lösung mit einer Säure versetzt, so entsteht eine voluminöse Fällung von schmutziger Rosafarbe. Der Niederschlag wird nach einiger Zeit krystallinisch und stellt nach dem Auswaschen, Filtriren und Trocknen auf einer porösen Platte ein bräunlich gelbes Pulver dar, das äusserst zersetzlich ist und bei dem Versuche, es umzukrystallisiren, in schwarze Schmieren übergeht.

Die exsiccatortrockene Substanz gab folgende Zahlen:

C	69.27 pCt.
H	6.82 »
N	16.35 »

die darauf hinweisen, dass nicht die zu erwartende Säure $C_{10}H_{10}N_2O_2$, sondern das Anhydrid derselben vorliegt.

Es verlangt nämlich:

	$C_{10}H_{10}N_2O_2$	$C_{10}H_8N_2O$
C	63.16	69.76 pCt.
H	5.26	4.65 »
N	14.74	16.28 »

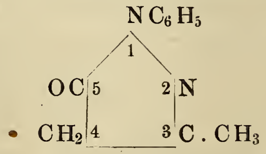
Reduction des rothen Körpers.

Der rothe Körper $C_{12}H_{14}N_2O_2$ wird durch reducirende Mittel sehr leicht entfärbt. Ich habe die Reduction in absolut alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Ammoniak mit Schwefelwasserstoff ausgeführt und dabei einen fast farblosen Syrup erhalten, der ein Ge-

menge von drei Körpern enthielt. Beim Behandeln mit Natriumcarbonatlösung bei Wasserbadtemperatur geht der grösste Theil des Syrups in Lösung. Es bleibt ein geringer harziger Rückstand, der nach dem Erkalten erstarrt und beim Krystallisiren aus Sprit ziegelrothe Nadeln liefert, die bei 154° schmelzen. Die minimale Ausbeute an diesem Körper hat bisher eine weitere Untersuchung desselben verhindert.

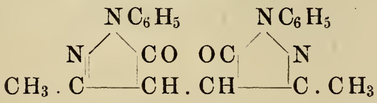
Die alkalische Lösung wird heiss mit Säure versetzt. Es entsteht eine voluminöse Fällung, die sich bald zu compacten Klumpen vereinigt. Man filtrirt heiss und lässt das Filtrat einige Tage stehen; es scheiden sich baumartig verzweigte Nadeln aus, die durch Krystallisiren aus wenig Wasser als kurze Prismen erhalten werden, die bei 127° schmelzen. Diese sind gänzlich verschieden von der aus heisser Lösung direct gefällten Substanz, die in Wasser gänzlich unlöslich ist und erst weit über 200° schmilzt.

Beide Substanzen sind bereits bekannt; sie sind von Knorr[1]) entdeckt und es ist die in Wasser lösliche das (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon, für welches Knorr die Constitution



nachgewiesen hat.

Die in Wasser unlösliche Substanz ist das erste Oxydationsproduct der vorigen, welches Knorr als Bis-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon bezeichnet und dessen Constitution ist:



Diese Identität wird ausser durch völlige Uebereinstimmung sämmtlicher Eigenschaften, sowie die durch die Analyse ermittelte Zusammensetzung besonders noch durch die Fähigkeit der beiden Substanzen erwiesen, durch oxydirende Mittel in Pyrazolblau[2]) überzugehen.

Ich will hier noch ein eigenthümliches Bromderivat des Bis-Pyrazolons beschreiben, dessen Knorr keine Erwähnung thut.

Wird das Bis-Pyrazolon in Schwefelkohlenstoff suspendirt und mit einem Molekül Brom versetzt, so bildet sich ein gelber, harziger

---

[1]) Knorr, Ann. Chem. Pharm. 238, 137.

[2]) Knorr, Ann. Chem. Pharm. 238, 171.

Klumpen, der sich in kaltem Sprit vollständig auflöst. Aus dieser Lösung scheidet sich sofort ein farbloser Körper ab, der durch Krystallisiren aus Sprit, in dem er mässig leicht löslich ist, in farblosen Nadeln erhalten wird, die bei 217° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind nach der Formel $C_{20}H_{21}N_4O_4Br$ zusammengesetzt.

Ber. für $C_{20}H_{21}N_4O_4Br$		Gefunden
C	52.05	51.75 pCt.
H	4.55	4.66 »
N	12.15	12.45 »
Br	17.35	16.87 »

und sind demnach entstanden nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{18}N_4O_2 + H_2O + HBrO = C_{20}H_{21}N_4O_4Br.$$

Dieser Körper geht durch Bromwasser glatt in Pyrazolblau über.

Der rothe aus Phenylhydrazin und Chloracetessigäther unter Austritt von Wasser und Salzsäure entstehende Körper giebt sich durch seine Farbe und sein Verhalten als Azokörper kund. Ich nehme an, dass seine Bildung nach folgenden Gleichungen vor sich geht:

$$CH_3COCHClCOOC_2H_5 + C_6H_5NH.NH_2 = H_2O + CH_3.C\begin{cases} CHClCOOC_2H_5 \\ N.NHC_6H_5 \end{cases}$$

Der so entstandene Körper lagert sich um in:

$$CH_3.CH\begin{cases} CHCl.COOC_2H_5 \\ N:N.C_6H_5 \end{cases}$$

und dieser geht durch Salzsäureabspaltung über in:

$$CH_3.C\begin{cases} CH.COOC_2H_5 \\ N:N.C_6H_5 \end{cases}$$

Das ist β-Phenylazocrotonsäureäthyläther.

Dass die Wasserabspaltung bei obiger Reaction wirklich der primäre Vorgang ist, ergiebt sich aus dem Verhalten des α-Naphtylamins gegen Chloracetessigäther. Die beiden Substanzen reagiren in ätherischer Lösung nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_7NH_2 + C_6H_9O_3Cl = C_{16}H_{16}NO_2Cl + H_2O.$$

Das Reactionsproduct krystallisirt aus Sprit in farblosen, derben Prismen, die bei 75° schmelzen.

Ber. für $C_{16}H_{16}NO_2Cl$		Gefunden
C	66.32	66.88 pCt.
H	5.53	6.70 »
N	4.84	5.53 »

Durch Reduction des rothen Azokörpers entsteht die Hydrazoverbindung, die aber sofort unter Alkoholabspaltung Ringschliessung eingeht:

$$CH_3 . C \begin{array}{l} \diagup CH . COOC_2H_5 \\ \diagdown NH . NH . C_6H_5 \end{array} = C_2H_6O + CH_3 . C \begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup CH . CO \\ \qquad\quad | \\ \diagdown NH . N . C_6H_5 \end{array}$$

das ist die labile Form des Phenylmethylpyrazolons, die dem Antipyrin zu Grunde liegt und die sich umlagert in

$$CH_3 . C \begin{array}{l} \diagup CH_2 . CO \\ \qquad\quad | \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N —— N . C_6H_5 \end{array} .$$

Wie oben erwähnt, entsteht neben dieser Verbindung auch gleichzeitig das erste Oxydationsproduct derselben (das zweite ist das Pyrazolblau), das Bispyrazolon. Die Entstehung desselben während eines Reductionsprocesses ist um so auffallender, da es in weit grösserer Menge als das Pyrazolon sich bildet. Ich sehe keine andere Möglichkeit als die, dass der Azokörper auf das Pyrazolon oxydirend einwirkt.

Ich beabsichtige die vorstehenden, vielfach noch lückenhaften Versuche genauer durchzuarbeiten und insbesondere auch die Einwirkung des Phenylhydrazins auf andere halogensubstituirte Ketonsäureäther und Ketone auszudehnen.

Es liegen bereits einige hierauf bezügliche gelegentliche Beobachtungen vor. Levy und Jedlička[1]) haben Phenylhydrazin auf Perbromaceton einwirken lassen und dabei unter Stickstoffentwicklung Monobrombenzol erhalten. Ohne Zweifel hatte sich hier intermediär eine unbeständige Azoverbindung gebildet.

$$\text{I.}\quad CBr_3COCBr_3 + C_6H_5NHNH_2 = CBr_3 . C \begin{array}{l} \diagup CBr_3 \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N . NHC_6H_5 \end{array} .$$

$$\text{II.}\quad CBr_3 . C \begin{array}{l} \diagup CBr_3 \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N . NHC_6H_5 \end{array} = CBr_3 . C \begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup Br_2 \\ \diagdown NBr . NH . C_6H_5 \end{array}$$

$$= CBr_3 . C \begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup Br_2 \\ \diagdown N : N . C_6H_5 + HBr \end{array} .$$

Diese zerfiel dann in folgender Weise:

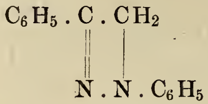
$$CBr_3 . C \begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup Br_2 \\ \diagdown N : N . C_6H_5 \end{array} = C_6H_5Br + CBr_2 : C : CBr_2 .$$

Ferner hat O. Hess[2]) beobachtet, dass Monobromacetophenon und Phenylhydrazin unter Austritt von Wasser und Bromwasserstoff

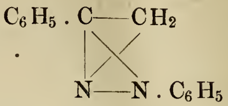
---

[1]) Levy und Jedlička, diese Berichte XX, 2318.
[2]) O. Hess, Ann. Chem. Pharm. 232, 234.

zu der Verbindung $C_{14}H_{12}N_2$ zusammentreten, die in gelben Nadeln krystallisirt. Er hat dieselbe nicht genauer untersucht, glaubt aber, dass sie etwa die Constitution:



oder



besitzen werde.

Nach dem Obigen liegt es nahe, in dieser Verbindung ebenfalls einen Azokörper zu vermuthen. Das Verhalten der Substanz gegen Reductionsmittel wird ein Mittel gewähren, über die Richtigkeit dieser Annahme zu entscheiden.

---

573. H. Drehschmidt: Ueber die Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem machte Hr. Hempel[1]) darauf aufmerksam, dass bei der Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorürlösung zuweilen statt einer Verringerung eine Vermehrung des Gasvolumens eintrete, und erklärte diese Erscheinung dadurch, dass in der Absorptionsflüssigkeit enthaltenes Aethylen durch Kohlenoxyd ausgetrieben werde. Wenn nun auch eine solche Wirkung des Aethylens möglich ist, so ist die gegebene Erklärung in den meisten Fällen nicht ausreichend und sogar irrthümlich. Entfernt man nämlich vor dem jedesmaligen Gebrauch der Kupferchlorürlösung die schweren Kohlenwasserstoffe sorgfältig durch rauchende Schwefelsäure, so dass also die Möglichkeit einer Austreibung von Aethylen gar nicht vorliegt, so zeigt sich trotzdem, wie ich bei sehr häufigen Gasuntersuchungen Gelegenheit hatte, zu beobachten, statt der erwarteten Abnahme nicht selten eine Zunahme des Gasvolums, namentlich wenn die Menge des vorhandenen Kohlenoxyds nur gering ist. Da Kohlenoxyd von Kupferchlorür nur sehr lose gebunden wird, z. B. kann es durch nicht sehr starkes Erwärmen wieder ausgetrieben werden, so lag der Gedanke sehr nahe, dass in einem solchen Falle von der Lösung früher absorbirtes Kohlenoxyd wieder abgegeben werde. Eine weitere Untersuchung des Gasrestes, ausgeführt durch Verbrennung mittelst Palladiumasbest oder

---

[1]) Diese Berichte XX, 2344.

Explosion, bestätigte diese Vermuthung ohne jegliche Ausnahme. Ebenso zeigte sich, dass für gewöhnlich nicht das gesammte Kohlenoxyd von Kupferchlorür aufgenommen wird. Die Grösse des nicht absorbirten Restes hing ab von der Gesammtmenge des bereits absorbirten Kohlenoxyds und dem Volumen der nicht absorbirbaren Gase. Eine vollständige Absorption war nur mit noch nicht gebrauchter Lösung zu erreichen. Besonders bemerkbar war dieser Uebelstand bei der salzsauren Lösung, welche von Cl. Winkler ausschliesslich in seinem Lehrbuche der technischen Gasanalyse empfohlen wird.

Wie ich später aus einer Angabe von Jüptner[1]) ersah, sind von Tamm[2]) an mir nicht zugänglicher Stelle Versuche veröffentlicht worden, welche zu demselben Resultate zu kommen scheinen.

Die Notiz des Hrn. Hempel veranlasste mich nun, nochmals Versuche anzustellen, um zu zeigen, dass die von ihm erwähnte Fehlerquelle bei Gasanalysen nicht nur von Aethylen herbeigeführt sein kann, sondern auch bei sorgfältigem Arbeiten sehr häufig auftritt. Zur Ausführung wurden die von Hempel beschriebenen Apparate zur technischen Gasanalyse benutzt.

Durch Erhitzen von Kaliumeisencyanür mit concentrirter Schwefelsäure wurde Kohlenoxyd dargestellt und in Absorptionspipetten nach einander mit Kalilauge, pyrogallussaurem Kali und rauchender Schwefelsäure behandelt, so dass dasselbe ausser einer geringen Menge Stickstoff keine fremden Bestandtheile und namentlich kein Aethylen enthielt. Zur Absorption des Kohlenoxyds wurden zwei verschiedene, frisch bereitete Kupferchlorürlösungen verwandt, eine ammoniakalische nach Hempel[3]) und eine salzsaure nach Winkler[4]). Nach Aufnahme einer bestimmten Menge Kohlenoxyd wurden die Lösungen in den Absorptionspipetten in gewissen Zwischenräumen mit je 85 ccm Wasserstoff, welcher keine chemische Wirkung ausüben konnte, während $1^1/_2$ Minuten durchgeschüttelt und das Gas nach Befreiung von Ammoniak- oder Salzsäuredämpfen in der Bürette gemessen. Es wurde dann eine neue Menge Kohlenoxyd zur Absorption gebracht und das vorige Verfahren wiederholt. Der Wasserstoff wurde in einer Hempel'schen Pipette aus Zink und verdünnter Schwefelsäure dargestellt und vor der Verwendung mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Aus der folgenden Tabelle ist ersichtlich, wie gross die Volumzunahme des Wasserstoffs war.

---

[1]) Praktisches Handbuch für Eisenhüttentechniker 244, 265.

[2]) Jern Kontorets Annales Vol. XXXV, Leobener Jahrbuch 1884.

[3]) Neue Methoden zur Untersuchung der Gase, 40.

[4]) Anleitung zur Untersuchung der Industriegase I, 38.

		Ammoniakalische Lösung Procente								Salzsaure Lösung Procente		
Absorbirtes Kohlenoxyd		93.10	92.70	91.55	91.60	97.15	12.10	85.90	97.10	92.70	92.60	91.75
Zunahme von 85 ccm Wasserstoff, nachdem seit der Absorption von Kohlenoxyd verflossen war:	¼ Std.	—	—	0.50	1.25	1.20	1.35	1.80	1.45	—	—	3.05
	$1^1/_2$ Std.	0.30	0.90	0.40	—	—	—	—	—	0.65	1.85	—
	16 Std.	—	0.10	—	0.10	—	—	0.50	0.70	—	1.80	3.05

Bei der salzsauren Lösung wächst die Volumenvermehrung stärker an wie bei der ammoniakalischen und bleibt auch gleich, ob man ¼ Stunde oder 16 Stunden oder selbst mehrere Tage nach der Absorption des Kohlenoxyds den Versuch wiederholt. Wurde das Wasserstoffgas nach der Behandlung mit einer der Kupferchlorürlösungen der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure unterworfen, so blieb die Volumenzunahme unverändert bestehen, so dass auch schon deshalb nicht von einer Wirkung des Aethylens, sondern nur von einer Abgabe von Kohlenoxyd die Rede sein kann. Zum weiteren Beweise, dass nur in Letzterem die Ursache zu suchen sei, wurden 79.3 ccm reines Stickgas in die Pipette mit salzsaurer Lösung übergeführt. Nach dem Durchschütteln betrug die Zunahme 2.50 ccm. Nach Hinzufügung von 17.25 ccm Luft und circa 35 ccm Knallgas wurde das Gasgemisch in der Explosionspipette explodirt. Nach Absorption der gebildeten Kohlensäure betrug die Gesammtcontraction 3.80, während der Sauerstoffverbrauch sich auf 1.30 stellte. Unter der Annahme, dass die Volumenvermehrung von 2.50 durch Kohlenoxyd herbeigeführt sei, berechnen sich die entsprechenden Zahlen zu 3.75 und 1.25.

Die ammoniakalische Kupferchlorürlösung zeigt ein wesentlich anderes Verhalten wie die salzsaure. Die Volumenvermehrung ist im Ganzen geringer, ist am stärksten direct nach der Absorption des Kohlenoxyds, nimmt allmählich ab und ist nach 16 Stunden beinahe ganz verschwunden, wenigstens wenn noch nicht sehr viel Kohlenoxyd aufgenommen ist. Die Erklärung für diese auffallende Erscheinung ist darin zu suchen, dass das Kohlenoxyd nicht als solches in der Lösung bestehen bleibt, denn die blaue Farbe der Lösung, welche durch darin vorhandenes Kupferchlorid hervorgerufen wird, verblasst allmählich, verschwindet schliesslich ganz und es bedeckt sich dann die innere Oberfläche der Pipettenkugel mit einer glänzenden Kupferhaut. Es findet also eine Reduction der Kupferlösung auf Kosten

des Kohlenoxyds statt. Cl. Winkler[1]) giebt an, dass Kaliumhydroxyd in Lösungen von Kohlenoxyd in Kupferchlorür einen anfänglich gelben, jedoch sogleich schwarz werdenden Niederschlag aus fein zertheiltem metallischem Kupfer hervorruft unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure. Dieselbe Reaction scheint auch hier einzutreten, wenn auch bedeutend langsamer, da Ammoniak eine viel schwächere Basis wie Kali ist.

Dem Umstande, dass die Volumenvermehrung bei der ammoniakalischen Lösung nach gewisser Zeit verschwindet, ist es wohl auch zuzuschreiben, dass Hr. Hempel, welcher vorzugsweise eine solche Lösung verwendet und wahrscheinlich seltener in die Lage kommt, eine fortlaufende Reihe von Kohlenoxydbestimmungen auszuführen, Aethylen, dessen Wirkung jedenfalls bestehen bleibt, als die Ursache der Volumenvermehrung betrachtet, während doch in der Regel, sorgfältiges Arbeiten vorausgesetzt, wieder abgegebenes Kohlenoxyd den Uebelstand herbeiführt.

Behandelt man ein nicht auf Kupferchlorür einwirkendes Gas mit einer solchen Lösung, so hängt die Volumenvermehrung ab von der Gesammtmenge des absorbirten Kohlenoxyds und von dem Volumen des unabsorbirbaren Gases. Während z. B. 85 ccm Wasserstoff durch salzsaure Lösung eine Zunahme von 3.05 ccm erfuhren, betrug dieselbe unter Anwendung von 42.5 ccm Wasserstoff nur 1.45.

Aus den angeführten Versuchen geht ausserdem hervor, dass die salzsaure Kupferchlorürlösung am wenigsten geeignet ist zur Absorption des Kohlenoxyds, namentlich wenn man dieselbe häufiger verwenden will, wie dieses bei den sehr gebräuchlichen Apparaten von Hempel und von Orsat geschieht. Die Volumenzunahme wäre noch viel grösser ausgefallen, wie oben angegeben, wenn man noch mehr Kohlenoxyd von der noch immer sehr reactionsfähigen salzsauren Lösung hätte absorbiren lassen. Bei gasanalytischen Untersuchungen kann nur in dem Falle eine Volumenvermehrung eintreten, wenn Kohlenoxyd nur in geringer Menge vorhanden ist, und es empfiehlt sich dann, die Bestimmung dieses Gases unter Anwendung von frischer oder wenig gebrauchter ammoniakalischer Lösung auszuführen, oder dasselbe durch Luft vermittelst erwärmten Palladiumasbestes zu verbrennen. Ist die Menge des Kohlenoxyds gross, so wird ein Theil desselben nicht von Kupferchlorür absorbirt, und dieser Rest muss auf einem der eben angegebenen Wege ermittelt werden.

Berlin. Städtische Gaswerke, 10. October 1887.

---

[1]) Industriegase I, 91.

574. C. Paal und C. Strasser: Synthese von Pyridin- und Piperidinderivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. October.)

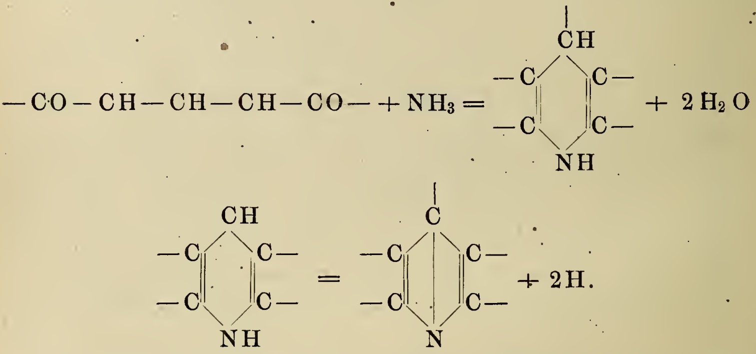
Wie eine Reihe von Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt hat, gehen Verbindungen mit der Atomgruppe:

$$-CO-\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}H-CO-$$

in Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate über.

Es liess sich erwarten, dass Körper, in denen zwei Carbonyle durch eine Kette von drei Kohlenstoffatomen mit einander verbunden sind, ähnlicher Reactionen fähig sein würden.

Von besonderem Interesse musste das Studium der Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf derartige Substanzen erscheinen, da in diesem Falle die Bildung von Hydropyridin- resp. Pyridin-Abkömmlingen nach folgendem Schema zu gewärtigen war:



In neuerer Zeit ist eine kleine Zahl von Untersuchungen im angedeuteten Sinne bekannt geworden:

So geht, wie Bernheimer[1]) gezeigt hat, die Glutarsäure in Glutarimid und dieses in ein gechlortes Pyridin resp. Hydropyridin über.

Nach den interessanten Untersuchungen von Behrmann und A. W. Hofmann[2]) und S. Ruhemann[3]) lassen sich die Amide der Citronensäure in eine Dioxypyridincarbonsäure umbilden.

Die Untersuchung des »Carbonyldiacetessigesters« beziehungsweise des daraus hervorgehenden Dimethylpyrondicarbonsäureesters führte

---

1) Gazetta chim. XII, 281.

2) Diese Berichte XVII, 2681.

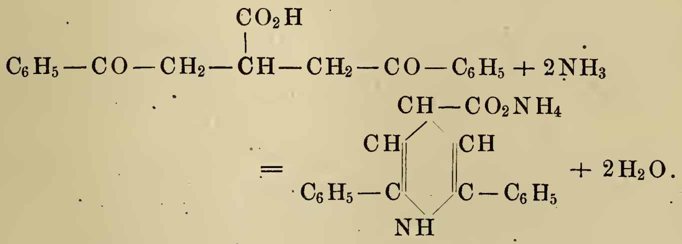
3) Diese Berichte XX, 799.

Conrad und Guthzeit[1]) zur Synthese einer Reihe von Pyridonderivaten, die sich glatt in die entsprechenden Pyridine verwandeln.

Dagegen liefern der »Benzylidendiacetessigester« und der »Aethylidendibenzoylessigester« von Hantzsch[2]) und Engelmann[3]) mit Ammoniak merkwürdigerweise keine Pyridinkörper. Der den letztgenannten Verbindungen ähnliche »Benzaldibenzoylessigäther« von Buchner und Curtius[4]) ist, wie es scheint, bis jetzt noch nicht auf sein Verhalten gegen Ammoniak geprüft worden.

Die von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit W. Kues[5]) dargestellte Diphenacylmalonsäure und Diphenacylessigsäure, welche ebenfalls den Atomcomplex $-CO-CH_2-C-CH_2-CO-$ enthalten, geben, wie nachstehend gezeigt werden soll, mit Ammoniak, je nach den Versuchsbedingungen »Pyridin-Dihydropyridin- und Piperidinderivate«.

Behandelt man Diphenacylessigsäure in der Kälte mit alkoholischem Ammoniak, so scheidet sich nach einiger Zeit das Ammoniumsalz der $\alpha\alpha'$-Diphenyldihydropyridin-γ-carbonsäure aus.



Das Salz wird bei Behandlung mit Mineralsäuren wieder in seine Componenten: Diphenacylessigsäure und Ammoniak gespalten. Die Verbindung verhält sich also ähnlich wie das Dihydrocollidin und dessen Carbonsäureester, welche nach Hantzsch[6]) durch Salzsäure in analoger Art zerlegt werden.

Erhitzt man das Salz zum Schmelzen, so geht es zum gröfseren Theil unter Entweichen von Ammoniak in $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridin-γ-carbonsäure über, während ein anderer Theil der ursprünglichen

---

1) Diese Berichte XIX, 19; XX, 154, 162.

2) Diese Berichte XVIII, 2579.

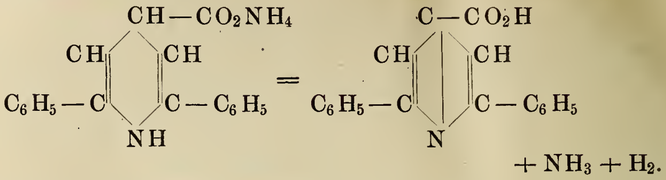
3) Ann. Chem. Pharm. 231, 67.

4) Diese Berichte XVIII, 2371.

5) Diese Berichte XIX, 3144.

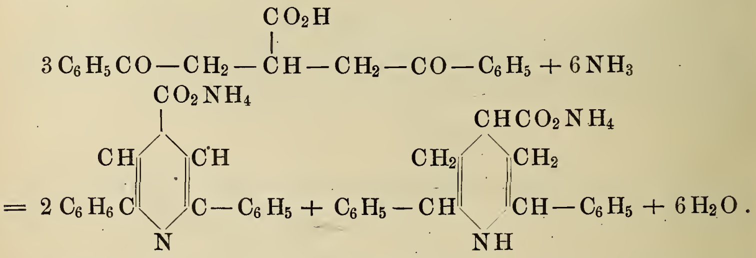
6) Ann. Chem. Pharm. 215, 44.

Substanz durch den frei werdenden Wasserstoff in basische Reductionsproducte umgewandelt wird.

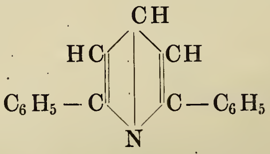


Die Diphenylpyridincarbonsäure entsteht direct aus den beiden Diketonsäuren durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr. Man erhält so die Pyridincarbonsäure in guter Ausbeute neben einer geringeren Menge von $\alpha\alpha'$-Diphenylpiperidincarbonsäure.

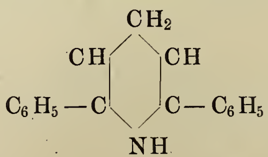
Die Bildung der beiden Säuren geht wahrscheinlich nach folgender Formelgleichung vor sich:



Es ist anzunehmen, das zuerst sich das Ammonsalz der Diphenyldihydropyridincarbonsäure bildet, welches bei höherer Temperatur übergeht einerseits in das Salz der beständigen Diphenylpyridincarbonsäure, andererseits in jenes der ebenfalls stabilen Diphenylpiperidincarbonsäure. Aus der Diphenylpyridincarbonsäure stellten wir das $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridin,



dar, das durch Reduction mittelst Natrium in $\alpha\alpha'$-Diphenylpiperidin,



übergeführt wurde.

Wenn es uns auch in Folge der ungewöhnlichen Beständigkeit der Diphenylpyridincarbonsäure gegen Oxydationsmittel bis jetzt nicht

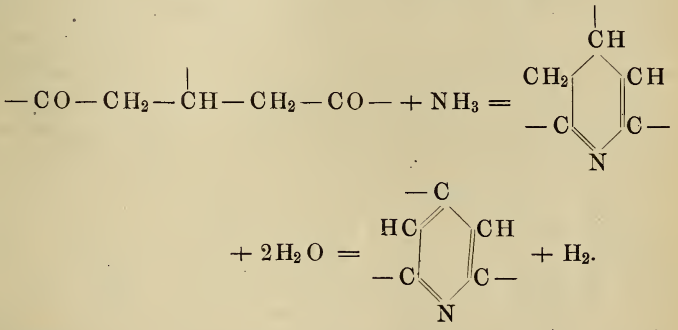
gelungen ist, aus derselben eine Pyridintricarbonsäure darzustellen und diese mit der bekannten $\alpha\gamma\alpha'$-Pyridincarbonsäure zu identificiren, so lassen doch Bildungsweise, Eigenschaften und Zusammensetzung der neuen Verbindungen keinen Zweifel zu, dass dieselben in der That zu den Pyridinderivaten zu zählen sind. Während die beiden Diketonsäuren gegen Ammoniak mit Leichtigkeit reagiren, verhalten sie sich primären Aminen gegenüber gänzlich indifferent.

Wir haben die beiden Säuren mit Aethylamin, Allylamin und Anilin im Rohr bis 170° erhitzt, niemals konnte aber die Bildung von Dihydropyridinderivaten constatirt werden.

Bei Einwirkung von Aethylamin und Allylamin wurden zwar geringe Mengen einer stickstoffhaltigen Säure isolirt, die sich aber identisch mit Diphenylpyridincarbonsäure erwies und ihre Entstehung wahrscheinlich einer in den Aminen enthaltenen kleinen Menge Ammoniak verdankt.

In ihrem Verhalten gegen primäre Amine zeigen die beiden Säuren demnach Aehnlichkeit mit den früher erwähnten Diketonsäureestern von Hantzsch und Engelmann.

Die Ursache dieses auffallenden Verhaltens unserer Säuren zu erklären, ist vorläufig wohl nicht möglich, wenn man nicht annehmen will, dass das Ammoniak in folgender Art auf den Diketonrest reagire:



In diesem Falle, wenn also bei der Ringschliessung alle drei Wasserstoffatome des Ammoniaks als Wasser abgespalten würden, liesse sich die Wirkungslosigkeit der primären Amine, in denen nur zwei an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome vorhanden sind, begreiflich finden. Berücksichtigt man aber, dass das Ammoniak auf den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Diketonrest

$$-CO-\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}H-CO-$$

ausnahmslos unter Bildung secundärer Basen (der Pyrrole) reagirt, dass ferner durch die Arbeiten von Hantzsch und Ruhemann (loc.

cit.) mit grosser Wahrscheinlichkeit erwiesen ist, dass im Pyridin das Stickstoffatom mit drei Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, so erscheint unsere obige, vermuthungsweise aufgestellte Ansicht unannehmbar und die Wirkungslosigkeit der Amine auf die beiden Diketonsäuren muss vorläufig ebenso unerklärt bleiben, wie diejenige des Ammoniaks auf die Hantzsch'schen Diketonsäureester.

Ammonsalz der $\alpha\alpha'$-Diphenyldihydropyridin-γ-carbonsäure.

Lässt man Diphenacylessigsäure mit alkoholischem Ammoniak ein bis zwei Tage in gut verschlossenen Gefässen stehen, so findet man nach Verlauf dieser Zeit an den Wänden weisse, halbkugelig gruppirte Nadeln in beträchtlicher Menge abgeschieden, die im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie erleiden nach längerem Stehen besonders an feuchter Luft theilweise Zersetzung. Infolgedessen lieferte die Analyse keine genauen Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2$
C	72.26	72.47 pCt.
H	6.77	6.12 »
N	10.32	9.52 »

Die neue Verbindung ist leicht löslich in Wasser und concentrirter Salzsäure. Fügt man zur wässerigen Lösung verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich die Diphenyldihydropyridincarbonsäure in weissen, krystallinischen Flocken ab, die sich in frisch gefälltem Zustande leicht in concentrirter Salzsäure lösen. Die Säure verliert aber bald diese Eigenschaft, indem sie sich in die in concentrirter Salzsäure unlösliche Diphenacylessigsäure zurückverwandelt.

Das Ammoniumsalz färbt sich bei 240° schwach bräunlich und schmilzt bei 270°, wobei Ammoniak entweicht und freie Diphenylpyridincarbonsäure entsteht. Wahrscheinlich oxydirt sich zuerst ein Theil des Salzes zum Pyridinsalz, während ein anderer Theil reducirt wird. Das Ammonsalz der Pyridincarbonsäure, das in festem Zustande nicht existenzfähig zu sein scheint, zerfällt im Augenblick des Entstehens in freie Säure und Ammoniak.

Wasserstoff tritt bei dieser Reaction nicht in freiem Zustande auf, wie wir uns genau überzeugt haben. Er wird zur Bildung von amorphen, basischen Reductionsproducten und wahrscheinlich auch von Diphenylpiperidincarbonsäure verwendet.

Ein Versuch, die Dihydropyridinverbindung nach der Methode von Hantzsch mittels salpetriger Säure zum entsprechenden Pyridinderivat zu oxydiren, misslang. Die wässerige Lösung des Ammonsalzes giebt mit Baryumchlorid einen weissen, flockigen, in heissem

Wasser etwas löslichen Niederschlag, mit Silbernitrat eine schwere, weisse Fällung des Silbersalzes, das sich unter Schwärzung nach einiger Zeit zersetzt.

$\alpha\alpha'$-Diphenylpyridin-γ-carbonsäure.

Diese Säure entsteht, wie schon erwähnt, beim Erhitzen des vorstehend beschriebenen Ammoniumsalzes.

Am bequemsten erhält man die Säure durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen der Diphenacylmalonsäure oder Diphenacylessigsäure mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr auf 120°.

Der Röhreninhalt wird hierauf mit Wasser verdünnt, etwas Natronlauge zugegeben und auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers erhitzt bis zum Verschwinden des Ammoniaks und Alkohols.

Die alkalische Lösung säuert man dann mit verdünnter Schwefelsäure stark an. Die neue Säure scheidet sich in weissen, krystallinischen Flocken aus, die abfiltrirt und aus kochendem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden. Im Filtrat von der ausgefällten Säure findet sich die weiter unten zu beschreibende Diphenylpiperidincarbonsäure. Die Diphenylpyridincarbonsäure ist leicht löslich in ätzendem und kohlensaurem Alkali sowie in concentrirten Mineralsäuren. Die Lösungen in Salzsäure oder Schwefelsäure scheiden beim Verdünnen mit Wasser die freie Säure in feinen, weissen Nädelchen ab, dagegen wird die salpetersaure Lösung durch Wasser nicht zersetzt, wohl aber beim Eindampfen.

Die Säure ist sehr schwer löslich in Chloroform und Benzol, etwas leichter in kochendem Alkohol oder Eisessig. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in weissen Nadeln, aus Eisessig in kurzen, dicken Prismen ab, die unzersetzt sublimiren und bei 275° schmelzen.

	Gefunden				Ber. für $C_{18}H_{13}NO_2$
	I	II	III	IV	
C	78.98	78.74	78.99	—	78.55 pCt.
H	4.84	4.84	4.99	—	4.72 »
N	—	—	—	5.19	5.09 »

Durch salpetrige Säure und Acetylchlorid wird die Substanz nicht verändert. Besonders hervorzuheben ist ihre grosse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. Von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und von Chromsäure in Eisessiglösung wird sie selbst bei langem Kochen kaum angegriffen. Daher scheiterten bis jetzt alle Versuche, die Säure in eine Pyridintricarbonsäure überzuführen.

Die Ausbeute ist eine sehr befriedigende, besonders bei Anwendung von Diphenacylmalonsäure. In diesem Falle entsteht neben dem Pyridinderivat nur noch Diphenylpiperidincarbonsäure, während

die Bildung amorpher, basischer Nebenproducte fast ganz zurücktritt. Vermuthlich entsteht aus der Diphenacylmalonsäure unter dem Einfluss des alkoholischen Ammoniaks zuerst das Ammonsalz einer Diphenyldihydropyridindicarbonsäure, das bei höherer Temperatur unter Abspaltung je eines Moleküls Kohlensäure und Ammoniak in das schon beschriebene Salz der Monocarbonsäure übergeht.

Das Ammonsalz der Diphenylpyridincarbonsäure konnte nicht in festem Zustande erhalten werden. Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung tritt vollständige Dissociation ein. Die freie Säure hinterbleibt in weissen, krystallinischen Krusten. Das Kaliumsalz scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Kalilauge ölig ab, erstarrt aber nach einiger Zeit krystallinisch. Das Natriumsalz verhält sich gegen concentrirte Natronlauge wie das Kalisalz. Es krystallisirt in langgestreckten, glänzenden, in Alkohol und Wasser leicht löslichen Blättern.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammonsalzes als weisser, schwerer, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag aus, der in heissem Wasser etwas löslich ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{12}NO_2Ag$
Ag	27.87	28.27 pCt.

In der neutralen Lösung des Ammonsalzes erzeugen Baryumchlorid, Calciumchlorid und Zinksulfat weisse, flockige Niederschläge, mit Kupfersulfat wurde eine hellgrüne, mit Eisenvitriol eine schmutzig gelbe, mit Kobaltsulfat eine rosenrothe Fällung erhalten.

Das salzsaure Salz der Diphenylpyridincarbonsäure scheidet sich in krystallinischen Flocken ab, wenn man in eine ätherische Lösung der Säure trockene, gasförmige Salzsäure einleitet. Es ist ausserordentlich unbeständig.

Das Chromat stellt einen dunkelrothen, anscheinend amorphen Niederschlag dar, der durch Wasser zerlegt wird.

Fügt man zu einer mässig concentrirten Lösung des Pyridinderivates in Salzsäure Goldchlorid, so fällt das Golddoppelsalz als gelber krystallinischer Niederschlag aus, der sich in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löst und sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt. Durch heisses Wasser oder Alkohol zerfällt das Salz schnell in seine Componenten. Ein Platindoppelsalz konnte nicht erhalten werden.

$\alpha\alpha'$-Diphenylpiperidin-γ-carbonsäure.

Dieselbe findet sich, wie schon erwähnt, im Filtrat von der mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällten Diphenylpyridincarbonsäure. Die Flüssigkeit wird mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und dann tropfenweise verdünnte Essigsäure zugegeben, so lange noch ein

Niederschlag erfolgt. Die Säure scheidet sich in weissen, krystallinischen Flocken aus, die abfiltrirt, getrocknet und mit wenig Chloroform oder Alkohol ausgekocht werden. Hierdurch entfernt man die beigemengten amorphen Nebenproducte zum grössten Theil. Den Rückstand löst man in mässig verdünnter heisser Essigsäure und erhitzt die Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung der freien Säure in weissen, krystallinischen Krusten. Durch einmalige Wiederholung dieses Verfahrens erhält man die Säure vollkommen rein in kleinen, weissen, bei langsamem Eindunsten ziemlich gut ausgebildeten Krystallen, die sich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast gar nicht lösen, leicht dagegen in freiem und kohlensaurem Alkali, verdünnten Mineralsäuren und verdünnter Essigsäure. Aus ihren sauren Lösungen wird die Verbindung durch Zusatz von Wasser nicht gefällt, sie unterscheidet sich dadurch scharf von dem Pyridinderivat, das in verdünnten Säuren, Salpetersäure ausgenommen, (s. o.) unlöslich ist.

Die Salze des neuen Körpers mit flüchtigen Säuren erleiden beim Eindampfen der wässerigen Lösungen vollkommene Dissociation.

Die Säure sublimirt unzersetzt und schmilzt bei 339°.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{18}H_{19}NO_2$
C	77.08	76.51	76.87 pCt.
H	6.73	6.68	6.76 »

Das Kalium- und Natriumsalz werden aus wässeriger Lösung durch überschüssiges, concentrirtes Alkali als Oele abgeschieden, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren.

In einer neutralen Lösung des Ammonsalzes erzeugt Calciumchlorid nur eine schwache Trübung, Baryumchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag, Silbernitrat eine schwere, weisse, ziemlich lichtempfindliche Fällung.

Diphenylnitrosopiperidincarbonsäure,
$C_5H_7N . NO . (C_6H_5)_2 . CO_2H$.

Eine Lösung der Diphenylpiperidincarbonsäure in verdünnter Salzsäure giebt auf Zusatz von Natriumnitrit im Ueberschuss nach einigem Stehen eine Ausscheidung von schwach gelblich gefärbten, glänzenden Nädelchen der neuen Nitrosoverbindung. Dieselbe löst sich in Alkalien und wird durch Säuren aus diesen Lösungen unverändert ausgefällt. Die Säure ist ferner leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, sie sublimirt zum grössten Theil unzersetzt und schmilzt bei 159°.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_3$
N	9.34	9.03 pCt.

Die Alkalisalze scheiden sich aus concentrirten alkalischen Lösungen ölig ab.

$\alpha\alpha'$-Diphenylpyridin

wurde erhalten durch Erhitzen des Calciumsalzes der Diphenylpyridincarbonsäure mit überschüssigem, gebranntem Kalk (1 Theil Salz auf 4—5 Theile Calciumoxyd). Bei sehr hoher Temperatur destillirt das Diphenylpyridin als braunes Oel über, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Rohproduct, in verdünnter Salzsäure gelöst und filtrirt, wurde mit Alkali versetzt, worauf sich die Base in weissen, verfilzten Nadeln ausschied, die sich leicht in Mineralsäuren und den üblichen organischen Lösungsmitteln lösen. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Substanz in mehrere Centimeter langen, glänzenden Nadeln oder Spiessen vom Schmelzpunkt 81—82°. Die Base destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}N$
C	88.17	88.31 pCt.
H	5.72	5.62 »

Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pCt. der Theorie.

Dampft man eine Lösung der Base in verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockniss ein, so bemerkt man eine fast vollständige Dissociation des Salzes. Es zeigt sich hier deutlich der die basischen Eigenschaften des Pyridins abschwächende Einfluss der beiden Phenylgruppen[1]), im Gegensatz zu den Alkylpyridinen, deren Salze beständig sind.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Man erhält dasselbe am besten, indem man zu einer Lösung des Diphenylpyridins in möglichst wenig concentrirter Salzsäure eine ebenfalls stark concentrirte Platinchloridlösung giebt, die Flüssigkeit mit dem 4—5fachen Volumen absoluten Alkohols mischt und Aether bis zur beginnenden Trübung zufügt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Doppelsalz in langen, glänzenden, orange gefärbten, zu Drusen vereinigten Nadeln aus, die Krystallalkohol enthalten, an der Luft verwittern und getrocknet bei 205° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{34}H_{28}N_2Cl_6Pt$
Pt	22.13	22.36 pCt.

Das Golddoppelsalz, $C_{17}H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, wenn eine salzsaure Lösung der

[1]) Victor Meyer, diese Berichte XX, 534.

Base mit Goldchlorid versetzt wird. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 201—202°, die sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{14}NAuCl_4$
Au	34.11	34.46 pCt.

Das Jodmethylat, $C_{17}H_{13}N<^{J}_{CH_3}$, entsteht durch ungefähr 12stündiges Erhitzen der Base mit Jodmethyl und etwas Methylalkohol im Einschlussrohr auf 100°. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich der grösste Theil der Verbindung in Krystallen abgeschieden, die durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser und krystallisirt daraus in grossen, weissen, gefiederten Nadeln vom Schmelzpunkt 203°. Durch Natronlauge wird die Substanz nicht verändert.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{18}NJ$
J	33.89	34.05 pCt.

α-α'-Diphenylpiperidin.

Diphenylpyridin wurde nach der Methode von Ladenburg in alkoholischer Lösung mit dem 7—8fachen der theoretischen Menge Natrium reducirt. Nach Zusatz von Wasser zur Reactionsmasse und Ansäuern mit Salzsäure erhitzt man die Flüssigkeit zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade, wobei sich ein fester krystallisirter Körper als Nebenproduct ausschied. Es wird davon abfiltrirt und das Filtrat stark alkalisch gemacht.

Das Diphenylpiperidin geht beim Ausschütteln mit Aether in denselben über. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt die neue Base als Oel. Dasselbe wurde in Salzsäure gelöst und durch Filtration von geringen Mengen einer nicht basischen, dickflüssigen Masse getrennt. Die freie Base erhielten wir durch Zerlegung des salzsauren Salzes mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether, nach dem Verdunsten des letzteren, als gelblich gefärbtes, dickes Oel von schwach basischem Geruch in reinem Zustande. Es verflüchtigt sich schon in erheblicher Menge unter seinem Siedepunkte, destillirt aber erst bei hoher Temperatur unter geringer Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{19}N$
C	85.71	86.07 pCt.
H	8.33	8.02 »

Das salzsaure Diphenylpiperidin ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in schönen weissen Nadeln. Die stärkere Basicität der Piperidinderivate den entsprechenden Pyridinen gegenüber tritt auch in diesem Falle deutlich zu Tage.

Goldchlorid und Platinchlorid erzeugen in der wässrigen Lösung des Salzes gelbe, ölig ausfallende, aber bald erstarrende Doppelsalze.

Die Nitrosoverbindung scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zu einer sauren Lösung der Base als weisse, halbfeste Masse aus, die wir nicht zum Krystallisiren bringen konnten.

Die Ausbeute an Diphenylpiperidin ist eine schwankende, indem sich manchmal das schon erwähnte, krystallisirende Nebenproduct in beträchtlicher Menge bildet. Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol, in dem er ziemlich leicht löslich ist, in feinen Nadeln, welche, obwohl Stickstoff enthaltend, keine basischen Eigenschaften zeigen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 310°. Wir haben diese Substanz vorläufig nicht eingehender untersucht.

---

575. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen IV.

(Eingegangen am 13. October.)

Isobenzaldoxim.

Wenn man Benzaldoxim mit Eisschwefelsäure zusammenbringt und die eben verflüssigte noch klare Mischung auf Eis giesst, so scheidet sich, wie bereits mitgetheilt [1]), ein fester weisser Körper ab.

In demselben liegt nicht das vermuthete Benzamid sondern ein neues Isomeres des Benzaldoxims vor.

Wiederholte Darstellungen haben gezeigt, dass statt der festen Substanz leicht ölige Abscheidungen resultiren, wenn man nicht gewisse Vorsichtsmaassregeln beobachtet. Das verwendete Benzaldoxim muss in Alkalilauge vollkommen löslich sein. Eventuell lässt es sich dadurch reinigen, dass man seine Auflösung in Natronlauge wiederholt mit Aether schüttelt, sodann mit Kohlensäure behandelt und das Oxim mit Aether extrahirt. Auf völlige Wiederentfernung des Aethers ist besonders zu achten. — Sodann muss man nach dem Ausgiessen auf Eis die entstehende Abscheidung dem Einfluss der sauren wässrigen Flüssigkeit möglichst bald entziehen. Am besten wird sofort mit Aether aufgenommen und aus diesem der Rest der Säure durch Schütteln mit Sodalösung entfernt.

Nach richtigem Operiren liefert die ätherische Lösung beim Abdunsten einen fast vollkommen aus Krystallnadeln bestehenden Rück-

---

[1]) Diese Berichte XX, 1509.

stand, welcher durch Umkrystallisiren aus Aether leicht ganz von Oel befreit werden kann.

Die mit Substanz von verschiedenen Darstellungen ausgeführten Analysen bestätigen, dass ein Isomeres des Benzaldoxims vorliegt:

I. 0.1554 g Substanz gaben 0.0852 g Wasser und 0.3950 g Kohlensäure.

II. 0.2072 g Substanz gaben 0.1140 g Wasser und 0.5254 g Kohlensäure.

III. 0.1864 g Substanz gaben 19.4 ccm feuchten Stickstoff bei 21° C. und 753.5 mm Druck.

Ber. für C_7H_7NO		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	69.42	69.32	69.55	—	pCt.
H	5.79	6.09	6.11	—	»
N	11.57	—	—	11.75	»
O	13.22	—	—	—	»

Nachdem erkannt war, dass die Substanz nicht aus Formanilid besteht, welches nach dem Verhalten der Ketoxime zunächst hätte erwartet werden dürfen [1]), lag es nahe, an eine Identität mit Benzamid zu denken, da dieses nach den Angaben von Petraczek [2]) beim Erhitzen von Benzaldoxim ebenfalls entsteht. Dafür sprachen auch der Schmelzpunkt und die Löslichkeit in heissem Wasser.

Aber schon die bei wiederholten Darstellungen der Substanz sich zeigende ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher sich der feste Körper in ein Oel verwandelt, liessen keinen Zweifel darüber bestehen, dass es sich hier nicht um einen Uebergang von Benzamid in Benzonitril handeln könne.

Eine Prüfung des Oels, zu welchem die Substanz in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure alsbald zerfliesst [3]), zeigt, dass es aus zurückgebildetem Benzaldoxim besteht, dem in Folge der spaltenden Wirkung der wässrigen Säure etwas Benzaldehyd beigemischt ist. Beim Schütteln mit concentrirter Natronlauge löst sich das Oel grösstentheils auf. Aether entzieht dieser Lösung eine ölige Substanz, welche sich durch den leichten Uebergang in Benzoësäure u. s. w. als Benzaldehyd ausweist. Kohlensäure macht aus der alkalischen Lösung ein an der Luft beständiges, nicht erstarrendes Oel frei, welches beim Versuch der Destillation durch die Entstehung fester Producte [4]) sich sofort als Benzaldoxim verräth. Bei Behandlung mit Eisschwefelsäure geht es wieder in die erwähnte feste Substanz über.

Der Rückgang des festen Körpers in Benzaldoxim tritt auch durch Erwärmen ein. Bei raschem Erhitzen schmilzt die Substanz

---

[1]) Diese Berichte XX, 1509.

[2]) Diese Berichte XVI, 823.

[3]) Vergl. loc. cit.

[4]) Vergl. Petraczek, loc. cit.

wie Benzamid bei 128—130°. Nach kurzem Verweilen bei dieser Temperatur erstarrt dieselbe beim Abkühlen zwar noch, schmilzt aber nun viel niedriger. Längeres Erhitzen hat eine dauernde Verflüssigung zur Folge. Benzamid ändert durch wiederholtes Erhitzen seinen Schmelzpunkt nicht.

Selbst beim blossen Aufbewahren findet bisweilen Verflüssigung des festen Körpers statt und scheint dieselbe durch Spuren von Verunreinigung befördert zu werden. Die procentische Zusammensetzung wird dabei nicht verändert.

0.2162 g so entstandenen Oels gaben 22.2 ccm feuchten Stickstoff bei 22° C. und 759 mm Druck.

	Ber. für C_7H_7NO	Gefunden
N	11.57	11.61 pCt.

Durch neue Behandlung mit Eisschwefelsäure werden die verflüssigten Präparate wieder fest.

Zur weiteren Charakterisirung der neuen Verbindung gegenüber dem Benzamid sei noch erwähnt, dass dieselbe aus ätherischer Lösung in dünnen, garbenartig gruppirten, glänzenden, harten Nadeln, aus heissem Wasser stets in sehr dünnen verfilzten Nadeln krystallisirt, während Benzamid aus Aether sich in kurzen glänzenden, meist quadratisch umrandeten Krystallen, aus heissem Wasser meist in Blättchen, seltener in kurzen Nadeln abscheidet.

Wegen der noch erhaltenen nahen Beziehungen des neuen Körpers zum Benzaldoxim möge derselbe einstweilen als Isobenzaldoxim bezeichnet werden. Die Eigenschaften des Isobenzaldoxims machen wahrscheinlich, dass in demselben ein Polymeres des Benzaldoxims vorliegt. Durch Anlagerung und folgende Wiederabspaltung der Bestandtheile der Schwefelsäure liesse sich das Zustandekommen einer Verbindung von z. B. der Constitution

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH.N.OH \\ \quad HON\ .CHC_6H_5 \end{array}$$

unschwer erklären. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Leipzig, chem. Laborator. d. Hrn. Prof. J. Wislicenus.

576. G. H. Bailey: Die Componenten der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden.

(Eingegangen am 8. October.)

In einer kürzlich veröffentlichten Mittheilung[1]) geben die HH. Krüss und Nilson die Resultate einer Untersuchung der Rückstände gewisser Mineralien, welche diejenigen Erden enthalten, welche Absorptionsspectra erzeugen. Ihre Beobachtungen führen sie zu dem Schluss, dass jedes Glied der Gruppe zusammengesetzt sei, und sie kündigen auf Grund eines Vergleiches der Intensität der Absorptionsstreifen etwa zwanzig neue Elemente an. Es kann kein Zweifel darüber herrschen, dass die in Rede stehenden Körper oder wenigstens einige von ihnen sich als zusammengesetzte Substanzen erweisen werden, auch ist die Annahme in Bezug auf ihre complexe Natur nicht neu.

Es ist ferner einleuchtend, dass die bei den Absorptionsspectren beobachteten Verschiedenheiten in der Art, wie es die HH. Krüss und Nilson annehmen, als Führer bei der Auffindung und Trennung der constituirenden Elemente dienen können. Etwas ganz anderes aber ist es, auf Grund eines solchen Hinweises eine Gruppe von neuen Elementen anzukündigen.

Erstens stossen wir auf Schwierigkeiten bei der Beurtheilung der Intensität der Absorptionsstreifen und bei der Vergleichung von deren Werthen, welche in Lösungen bestimmt sind, von denen einige grössere, andere kleinere Mengen der Erden enthalten. Die Schlüsse, welche gezogen werden, sind ferner auf die Annahme gegründet, dass die relative Intensität der Streifen dieselbe bleibt, gleichgültig, ob die zwischengelegte Flüssigkeitsschicht grosse oder kleine Mengen Erden enthält. Diese Annahme habe ich durch eine Methode geprüft, welche die Anlehnungen einen absoluten Werth für die Intensität der Streifen nicht nothwendig macht, und habe aus meinen Beobachtungen die folgenden Schlüsse gezogen:

Erstens, dass im Allgemeinen die nach Violet hin liegenden Streifen mehr unter der Verdünnung leiden als die nach Roth zu liegenden und dass bei der Verdünnung (oder, was auf dasselbe hinauskommt, bei zunehmender Intensität der Belichtung) die schmalen Streifen mehr leiden als die breiteren.

Zweitens, wie das schon aus zahlreichen früheren Untersuchungen hervorgeht, ist es unmöglich, Beobachtungen, welche in einigen Fällen an Lösungen angestellt sind, die wenig oder kein Erbium und Samarium enthalten, mit solchen zu vergleichen, welche bei Gegenwart dieser

[1]) Diese Berichte XX, 2134.

Körper gemacht sind. Delafontaine[1]) bemerkte in der That bei Prüfung des Absorptionsspectrums des Didyms von Samarskit, dass die Streifen im Blau fehlten und dass daher das Didym zusammengesetzter Natur sein müsse: Lecoq de Boisbaudran aber zeigte, dass diese Streifen durch die diffusen Streifen des Samariums, welche in dieser Gegend des Spectrums auftreten, verdeckt wurden. Dieses eine Beispiel wird genügen zu zeigen, welche Schwierigkeit es macht, genaue Vergleichswerthe herzustellen, eine Schwierigkeit, welche sich allen denen gezeigt haben wird, welche über die Absorptionsspectra dieser Mischsubstanzen gearbeitet haben.

Drittens erwähnen die Autoren nicht, dass sie irgend welche Vorsichtsmaassregeln ergriffen haben angesichts des Umstandes, dass die Intensität der Absorptionsstreifen durch die Gegenwart von Reagenzien beeinflusst wird. Zum Beispiel wird eine ganz beträchtliche Aenderung einiger Streifen durch die Gegenwart freier Salpetersäure bewirkt, eine Beobachtung, welche Lecoq de Boisbaudran und Smith[2]) zuerst mittheilten und welche durch meine Untersuchungen durchaus bestätigt wird. Da es nicht unwahrscheinlich ist, dass in einigen von den untersuchten Flüssigkeiten Salpetersäure in ziemlicher Menge vorhanden war, so haben wir hier eine mögliche Fehlerquelle, welche nothwendig eliminirt werden müsste.

Wenn also die wesentliche Schwierigkeit die Intensitäten der Absorptionsspectren mit einander zu vergleichen festgestellt ist, so giebt es auch noch Fehlerquellen, welchen derartige Beobachtungen unterworfen sind, und ehe diese nicht eliminirt worden sind, kann man auf die Resultate nicht die Ansicht von der Existenz neuer Elemente gründen.

Die Einzelheiten der vorliegenden Untersuchung werden in dem »Journal of the Chemical Society« veröffentlicht werden.

The Owens College. Manchester, 5. October 1887.

---

[1]) Compt. rend. 87, 632.
[2]) Compt. rend. 88, 1167.

Berichtigungen:

Jahrg. XX, No. 11, S. 1950, Z. 8 v. o. lies: Prof. »**Beketow**« statt »Heketow«.
» » » 11, » 1950, » 6 v. u. lies: » » » »

Nächste Sitzung: Montag, 24. October 1887, Abends 7 1/2 Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45 46.

GUSTAV KIRCHHOFF.

Geb. 12. März 1824.

Gest. 17. October 1887.

Sitzung vom 24. October 1887.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Versammlung mit folgender Ansprache:

Seit die chemische Gesellschaft zum letzten Male vereint war, ist ein Forscher aus unserer Mitte geschieden, welcher wie wenige Andere in diesem Jahrhundert die Grenzen der menschlichen Erkenntniss erweitert hat.

Am 17. October ist

GUSTAV KIRCHHOFF,

dessen gefeierten Namen wir glücklich waren auf der Rolle unserer Ehrenmitglieder zu besitzen, der Wissenschaft und seinen Freunden durch den Tod entrissen worden.

Die Trauerkunde hat Viele von uns nahezu unvorbereitet getroffen. Wohl wussten wir, dass der berühmte Gelehrte schon seit längerer Zeit leidend war, und dass er sich während der letzten Jahre veranlasst gesehen hatte, seine Lehrthätigkeit — auf einige Zeit, wie wir Alle dachten — zu unterbrechen. Die Freunde, die Schüler, die Fachgenossen hofften gleichwohl mit Zuversicht, dass längere Ruhe, fern von dem Getriebe der grossen Stadt, genügen werde, seine Kräfte neu zu beleben und zu befestigen. Nur Wenigen war bekannt, dass dieses kostbare Leben ernstlich gefährdet sei. Auch hatten Nahestehende, welche den Kranken noch in den letzten Tagen sahen, keine Ahnung, dass sich sein Schicksal so schnell vollenden werde.

Der Tod Gustav Kirchhoff's hat überall, weit über die wissenschaftlichen Kreise hinaus, die schmerzlichste Theilnahme wachgerufen. Wie selten ist es aber auch einem Forscher beschieden, dass ihn seine Studien zur Lösung von Fragen führen, deren Beantwortung der menschliche Geist seit Jahrtausenden vergeblich angestrebt hatte! Wohl müssen Viele

es sich versagen, in die Tiefe der Gedankenarbeit einzudringen, welche dem scharfsinnigen Denker die Erkenntniss so lange verborgen gebliebener Wahrheiten erschloss; aber die Antwort, welche der glückliche Frager errang, ist einem Jeden verständlich, und einem Jeden ist die Einfachheit dieser Antwort Bürgschaft für ihre Richtigkeit! Kein Wunder, dass der Name Gustav Kirchhoff für die Gebildeten aller Nationen wie eine Leuchte auf der Bahn des geistigen Fortschrittes erscheint, und dass sein frühes Dahinscheiden aller Orten als ein unersetzbarer Verlust, nicht nur des deutschen Volkes, sondern der ganzen Menschheit, auf das Tiefste empfunden wird!

Und wenn der Verewigte von so Vielen betrauert wird, welche nur die Forschungen des berühmten Gelehrten kennen, welch' unheilbare Wunde hat sein Tod den Herzen Derer geschlagen, die ihr guter Stern in die Nähe des unvergleichlichen Mannes geführt hatte! Unser inniges Beileid gehört zunächst der Familie und zumal der vereinsamten Gattin. Möge ihr die Kundgebung des aufrichtigsten Mitgefühls, welches allseitig laut wird, in ihrem Kummer Trost gewähren! Aber wir gedenken hier auch der zurückgebliebenen Freunde und vor Allem des grossen Forschers, dessen Namen wir so oft mit dem seines vorangegangenen Arbeitsgefährten genannt haben. In einer Versammlung chemischer Fachgenossen, welche das Andenken Gustav Kirchhoff's feiert, drängt sich der Name Robert Bunsen auf jede Lippe. Wir Alle fühlen die tiefe Lücke, welche in seinem Leben entstanden ist. Möge die aufrichtige Verehrung Derer, die ihm in weiter Entfernung auf den Wegen der Wissenschaft folgen, möge die ehrerbietige Begeisterung, mit welcher die chemische Jugend zu ihm aufblickt, seinem Schmerze einige Linderung bringen!

Es kann mir nicht wohl in den Sinn kommen, an dieser Stelle die glorreiche Lebensarbeit des Dahingeschiedenen im Einzelnen zu verfolgen. Wer dieser Aufgabe gerecht werden wollte, der müsste den ganzen Umfang seiner schöpferischen Thätigkeit überblicken. Ein grosser Theil dieser Thätigkeit gehört überdies Gebieten an, welche an das von unserem Vereine bebaute nicht mehr unmittelbar angrenzen.

Kirchhoff's Arbeiten, namentlich die aus früherer Zeit, beschäftigen sich fast ausschliesslich mit der mathematischen Bearbeitung physikalischer Fragen. Probleme der Mechanik, der

Elasticität, der Wärmelehre, der Elektricität, der Optik dienen ihm nacheinander als Gegenstand der Forschung. Insbesondere sind es die elektrischen Erscheinungen, welche schon frühzeitig sein lebhaftes Interesse in Anspruch nehmen; in der That ist es eine Abhandlung »über den Durchgang des elektrischen Stromes durch eine kreisförmige Ebene«, an deren Spitze wir dem Namen des damals (1845) kaum mehr als zwanzigjährigen Forschers zum ersten Male in der Literatur begegnen. Und dieser ersten Untersuchung reihen sich nun während mehr als eines Jahrzehends in fast ununterbrochener Folge jene grundlegenden Arbeiten über die Bewegung des elektrischen Stromes in Leitern an, welche zu den schönsten Beispielen der erfolgreichen Lösung physikalischer Aufgaben auf mathematischem Wege zählen. Diese Forschungen führen ihn schliesslich zu der umfassenden, auf jedwedes System der Stromverzweigung anwendbaren Verallgemeinerung des Ohm'schen Gesetzes, welchem die Elektricitätskundigen mit Recht den Namen des Kirchhoff'schen Gesetzes beigelegt haben. Und wenn wir heute das elektrische Licht, mit den Strahlen der Sonne wetteifernd, auf unseren Strassen und in unsern Prachtbauten erglänzen sehen, und wenn der Beleuchtung selbst unserer Wohnstätten ein Umschwung bevorsteht, wie ihn vor einem halben Jahrhunderte das Gaslicht gebracht hat, so wollen wir uns jederzeit dankbar daran erinnern, dass es zumal Gustav Kirchhoff gewesen ist, welcher der neuen Verwerthung des Stromes im Dienste des Lebens die wissenschaftliche Grundlage gegeben hat.

Aber auch noch nach anderer Richtung hin hat sich Kirchhoff in diesem Dienste hülfebereit erwiesen, indem er Middeldorpff, dem Begründer der galvanokaustischen Operationsmethode, welche einen wichtigen Fortschritt in der Chirurgie bezeichnet, den Schatz seiner elektrischen Erfahrungen selbstlos zur Verfügung stellte.

Zu Ende der fünfziger Jahre sehen wir den noch immer jugendlichen Forscher in neue Bahnen einlenken. Im Jahre 1857 erscheint die Abhandlung über das Sonnenspectrum; 1859 wird die Arbeit über die Fraunhofer'schen Linien und endlich die über den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Licht und Wärme veröffentlicht. Wie Schuppen fällt es von den Augen der Physiker. Das Räthsel der dunkelen Linien, welche geheimnissvoll das Sonnenspectrum durchfurchen, ist gelöst, und mit der Lösung hat sich der chemischen Forschung eine

neue Welt erschlossen. Wohl hatten jene Trümmer verschollener Himmelskörper, welche von Zeit zu Zeit die Oberfläche unseres Planeten erreichen, Kunde von dem Vorkommen tellurischer Elemente in dem Weltenraume gegeben; das war indess auch alles, was man wusste. Mit der Erkenntniss der Beziehung zwischen den dunklen Linien im Sonnenspectrum und den glänzenden Farbenlinien im Flammenspectrum der tellurischen Elemente war die Zusammensetzung der Gestirne unzweifelhaft geworden. Selten hat eine Entdeckung auf die Menschen berückendere Macht geübt! War es schon als höchste Errungenschaft erschienen, dass der Lichtstrahl, dem menschlichen Geiste unterthan, das ehedem nur flüchtig dem Auge anvertraute Bild dauernd in unserer Hand zurückliess, so klang es fast wie Offenbarung, als wir vernahmen, dass derselbe Lichtstrahl, von Kirchhoff's Genius in den Dienst der Wissenschaft gestellt, sich hatte bequemen müssen, den Sterblichen selbst die Natur der Himmelskörper zu entschleiern.

Aber wenn wir in der Elementaranalyse der Sonne und der Gestirne durch Spectralbeobachtung einen der schönsten Triumphe des menschlichen Geistes erblicken, kaum minder hoch dürfen wir den Gewinn anschlagen, welcher der Erforschung unseres heimischen Planeten aus solcher Beobachtung erwachsen ist. Durch die Spectralanalyse, wie sie Bunsen im Vereine mit Kirchhoff ausgebildet hat, ist die analytische Chemie um eine Methode bereichert worden, welche durch Leichtigkeit der Ausführung und Schärfe alle früher bekannten Verfahrungsweisen in den Schatten stellt. Es war eine Gunst des Schicksals, welche die Lebenspfade dieser beiden Forscher zusammenführte; denn nur durch die Verbrüderung des auf der Höhe des chemischen Wissens und Könnens Stehenden mit dem das Gesammtgebiet der physikalischen Erscheinungen Beherrschenden konnte ein Werk zu Stande kommen, welches die Ergebnisse früherer Forschung, durch eigene unermüdliche Arbeit gesichtet, ergänzt und erweitert, zu einem neuen Systeme der chemischen Analyse gestaltete; nur durch solche Bundesgenossenschaft konnten wir in den Besitz eines Apparates gelangen, welcher, das stärkste Mikroskop weit überflügelnd, Spuren der Materie zur Anschauung zu bringen vermag, die sich vordem jeglicher Wahrnehmung entzogen hatten.

Den mit dem Spectroskope Beschenkten enthüllen sich nunmehr auch auf terrestrischem Gebiete neue Wunder. Elemente, denen man bisher nur ganz ausnahmsweise begegnet war, geben sich alsbald in weitester Verbreitung zu erkennen. Allein mehr noch: Elemente, bisher verborgen in der Schatzkammer des Unbekannten, werden plötzlich aus dem Dunkel hervorgezogen. Den glücklichen Erfindern des Spectroskops ist es vergönnt, den Reigen dieser ungeahnten Entdeckungen zu eröffnen. Nie zuvor geschaute glänzend blaue und rothe Linien, welche Bunsen und Kirchhoff im Flammenspectrum des Dürkheimer Soolsalzes aufleuchten sehen, zeigen den Weg, welcher die mit eiserner Beharrlichkeit Vordringenden zur Auffindung der beiden neuen Metalle, des Caesiums und des Rubidiums, führt. Aber weit entfernt, ausschliesslich für die Lösung rein wissenschaftlicher Aufgaben einzutreten, erscheint das Spectroskop, kaum erst dem schöpferischen Geiste seiner Urheber entsprossen, auch schon inmitten der praktischen Thätigkeit des geschäftigen Lebens. Dem Arzte liegt es ob, die Gegenwart von Kohlenoxyd im Blute zu erkennen: die spectroskopische Methode ist ihm zuverlässige Führerin. Damit der moderne Gussstahlprocess gelinge, darf der Luftstrom nicht über das Entkohlungsstadium hinaus in dem flüssigen Metalle aufsteigen: ein Blick durch das Spectroskop in den Flammenkegel des Convertors, und der richtige Zeitpunkt ist mit zweifelloser Sicherheit festgestellt. Die Zahl der neuen Farbstoffe, welche die tinctoriale Industrie der Gegenwart zu Tage fördert, ist Legion: ohne das Spectroskop würde man sich in diesem Gewühle kaum mehr zurechtfinden. Aber wozu noch weitere Beispiele anführen in einem Kreise chemischer Fachgenossen, von denen ein Jeder, Tag um Tag, das Spectroskop in Händen hat!

Das höchste Vollbringen in der Wissenschaft bedingt nicht nothwendig gleichfalls die Lust am Lehren. Bei Kirchhoff gingen beide in seltener Weise Hand in Hand. Es war ihm nicht genug, die Wahrheit erforscht zu haben, er fühlte auch das Bedürfniss, sie zu verkünden. Und nicht geringer als die Freude war bei ihm die Gabe des Lehrens. Schon um den jungen Privatdocenten in Berlin hatten eifrige Schüler sich gesammelt, deren Zahl nach Uebernahme einer Professur in Breslau erheblich gewachsen war. Der Höhepunkt seiner

akademischen Laufbahn fällt aber in die glücklichen Jahre, in denen er in fruchtbringendem Vereine mit Bunsen, Helmholtz, Kopp, Königsberger u. A. an der Heidelberger Hochschule wirkte; indessen auch nachdem er der Unserige geworden war, hat er, den grösseren Hörerkreisen entsprechend, noch eine Lehrthätigkeit geübt, wie sie umfassender und segensreicher nicht gedacht werden kann.

So hat denn Kirchhoff auf drei Universitäten unseres Vaterlandes den Samen der Wissenschaft mit vollen Händen weithin in die Herzen der Jugend ausgestreut; doch nicht genug: gleich zu Anfang seines Berliner Aufenthaltes hat er uns mit einer herrlich gereiften Frucht seiner Lehre beschenkt, welche ihm unter den Wissensdurstigen aller Völker dankbare Schüler gewonnen hat und für alle kommenden Zeiten gewinnen wird. Die von ihm veröffentlichten Vorlesungen über Mechanik, wie sie die alljährliche Neuverarbeitung des Lehrstoffes für die von ihm gehaltenen Vorträge ausgestaltet hatte, zeigen uns den Lehrer gleichzeitig in seiner vollen Eigenart wie in der unnachahmlichen Klarheit, mit welcher die schwierigsten Aufgaben bewältigt sind.

Allein in dem lebendigen Vortrage Kirchhoff's war es nicht nur die vollkommene Durchbildung in der Form, nicht nur die vollendete Abklärung der Gedankenfolgen, welche den Zauber ausübte; es kam noch Anderes hinzu. Wie oft habe ich von den aus Kirchhoff's Vorlesung Kommenden die unermüdliche Geduld und das liebevolle Eingehen preisen hören, mit welchem der Vortragende Solchen, denen eine Lücke des Verständnisses geblieben war, am Schlusse der Vorlesung Red' und Antwort stand! In der heutigen Versammlung sehe ich nicht Wenige, welche das Glück gehabt haben, dem edlen Meister zu Füssen zu sitzen: in ihren Augen lese ich die Bestätigung meiner Worte.

Und wenn von dem, was der Lehrer den Schülern war, die Rede ist, wie wäre es möglich, nicht auch der liebevollen Gesinnung zu gedenken, welche das Haupt der Familie den Seinigen, der Freund den Freunden, der Mensch den Menschen gegenüber bekundete? Sie erwarten nicht, dass ich es auch nur versuchte, das Bild dieses spiegelreinen Charakters auszuführen. Dies könnte nur dem Jugendfreunde gelingen, dem in der Vertrautheit langjähriger Umgangs unverkürzt Gelegenheit geboten war, sich in das

Wesen des Mannes allseitig zu vertiefen. Aber auch dem erst in späterem Lebensalter mit ihm in Verkehr Getretenen ist es immer noch vergönnt gewesen, den vollen Eindruck seiner edlen Persönlichkeit in sich aufzunehmen. Wer je, wie flüchtig immer, mit Kirchhoff in Berührung kam, dem ist die opferwillige Herzensgüte, die werkthätige Menschenliebe, welche ihm eigen waren, in der Erinnerung geblieben; wer je in sein klares, blaues Auge schaute, musste die Ueberzeugung mitnehmen, dass jene *anima candidissima* keine andere als reine und grosse Gedanken kannte. Grundton aber in der Natur des Mannes war vollendete Selbstlosigkeit. Auf meinem langen Lebenspfade bin ich Keinem begegnet, bei welchem, wie bei Kirchhoff, höchstes Vollbringen gesellt gewesen wäre mit fast demuthsvoller Bescheidenheit.

Das stolze aber wahre Wort, welches der römische Dichter von sich selber aussprach, der bescheidene deutsche Gelehrte würde es nicht über die Lippen gebracht haben, und doch hätte Keiner mit grösserem Rechte sagen können:

Non omnis moriar, multaque pars mei
Vitabit Libitinam.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Dahingeschiedenen zu ehren.

Es liegt mir leider, fährt der Vorsitzende fort, die traurige Pflicht ob, der Gesellschaft, wenngleich verspätet, noch einen anderen schmerzlichen Verlust anzuzeigen.

Am 4. September ist

Dr. Joh. SKALWEIT
in Hannover

in der Vollkraft der Jahre, inmitten einer umfassenden, erfolgreichen Thätigkeit von dem Tode ereilt worden.

Nach Vollendung seiner chemischen Studien in Königsberg und Tübingen, und nachdem er an letzterer Universität einige Zeit die Stellung eines Assistenten bekleidet hatte, war der Verewigte in die Technik übergetreten und hatte

zunächst den Posten eines Dirigenten in der grossen chemischen Fabrik von de Haën in List vor Hannover angenommen. Nach mehrjähriger erfolgreicher Thätigkeit in den Werkstätten dieser Fabrik begründete er in der Stadt Hannover eine Station für die Untersuchung von Nahrungsmitteln, welche sich unter seiner umsichtigen und kenntnissreichen Leitung schnell zu einem angesehenen und vielseitig beschäftigten Institute entfaltete. Die besondere Richtung, welche er eingeschlagen hatte, brachte ihn in Beziehung zu dem Vereine analytischer Chemiker, dessen Geschäfte er während mehr als eines Jahrzehends geführt hat. In dieser Stellung hat er längere Zeit das Repertorium für analytische Chemie herausgegeben und sich hierdurch um den Verein höchst dankenswerthe Verdienste erworben. Eine ganze Reihe von Mittheilungen des Dahingeschiedenen, viele davon aus dem Bereiche der Nahrungsmittelanalyse, sind in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht, welcher er seit 1880 angehört hat. Wir nennen seine Mittheilungen über Lebensmittelverfälschung im Allgemeinen und die Verfälschung des Mehls inbesondere, über quantitative Bestimmung des Nicotins im Tabak, über das spec. Gewicht des Nicotins und sein Verhalten zum Wasser, über die Einwirkung des Aethers und Alkohols auf Tabak und über Extractbestimmungen im Kaffee; über die Anwendung des Indigotins zur Salpetersäurebestimmung im Wasser, über die Anwendung des Refractometers in der Bieranalyse.

Dr. Skalweit war ein sehr zuverlässiger, auf seinem Specialgebiete hoch angesehener Beobachter, dessen früher Tod in weiten Kreisen beklagt wird, dessen umfassende Wirksamkeit ihm ein bleibendes Andenken in der Erinnerung seiner Fachgenossen sichert.

Die Versammlung erhebt sich, um das Gedächtniss des Verstorbenen zu ehren.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Calder, Professor Edwin E., Providence, R. J., U. S. A.;
Turpin, G. S., Berlin;
Shrague, Charles J., Göttingen;
Pflug, Ludwig, Strassburg i/E.;
Lohmann, Dr. Paul, Hameln;
Heinrichson, Gustav, Sagan.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Gudemann, Edw., Friedrichstrasse 78, Berlin (durch S. Gabriel und Ad. Kuhlwein);

Dittrich, Max, Univers.-Laboratorium Heidelberg (durch Th. Schuchardt und R. Hoffmann);

Eger, Emil, Lützowstrasse 85 pt., Berlin *W.* (durch A. Bistrzycki und S. Kleemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

570. Wisser, John P. Compressed gun cotton for military use. Translated from the German of Max von Förster. With an introduction on modern gun cotton. New-York 1886.

571. Monselise, G. Il sorgo-ambra e le sucrerie agricole. Milano 1887.

26. v. Fehling. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortgesetzt von Carl Hell. Bd. V, Lfrg. 5. Braunschweig 1887.

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 24 und 25. Breslau 1887.

Der Vorsitzende verlas weiter ein von Hrn. Geh. Regierungsrath Prof. Dr. Rammelsberg eingelaufenes Dankschreiben:

»Die Deutsche chemische Gesellschaft hat mir zu meinem fünfzigjährigen Doctorjubiläum durch eine Adresse in warmen Worten ihre Glückwünsche ausgesprochen und hierbei des Antheils gedacht, den ich an ihrer Gründung vor nunmehr zwanzig Jahren genommen habe.

Indem ich den Herrn Präsidenten bitte, der Gesellschaft meinen verbindlichsten Dank abzustatten, füge ich die Versicherung hinzu, dass ich ihrer Thätigkeit auch ferner mein lebhaftes Interesse zuwenden und ihr Wachsen und Gedeihen immer freudig begrüssen werde.«

Berlin, den 15. October 1887.

C. Rammelsberg.

Der Vorsitzende begrüsst alsdann das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Herrn Professor Dr. Anastasios Christomanos aus Athen.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Der Schriftführer: Eugen Sell. I. V.

Mittheilungen.

577. A. Hantzsch: Spaltung von Benzolderivaten durch Chlor in alkalischer Lösung.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eugen Sell.)

Die Zahl der aus aromatischen Verbindungen rückgebildeten aliphatischen Substanzen ist immer noch gering, so sehr auch die meist eigenthümliche Zusammensetzung dieser an Sauerstoff, resp. Halogenreichen Spaltungsproducte eine eingehendere Kenntniss derselben wünschenswerth erscheinen lassen musste.

Einfach Sauerstoff abgebende Oxydationsmittel verbrennen bekanntlich meist total, und nur die salpetrige Säure wirkt in einigen Fällen, wahrscheinlich zuerst durch Bildung oximartiger Zwischenproducte. So bildet sie aus Brenzcatechin nach Kekulé Tetraoxybernsteinsäure, $COOH . C(OH)_2 . C(OH_2) . COOH$, und aus Chinontetrahydrodicarbonsäureäther (Succinylobernsteinsäureäther) nach Ebert Oximidoätherbernsteinsäure, $COOH . CH_2 . CNOH . COOC_2H_5$. Besonders aber sind schon nach den bisherigen Erfahrungen die Halogene, in erster Linie das Chlor, im Stande, gewisse Benzolderivate in Fettkörper zu verwandeln. Nach einer älteren Arbeit Schreder's[1]) entsteht durch Chlorirung von Gallussäure neben Tricarballylsäure die sogenannte Isotrichlorglycerinsäure, $CCl_3 . C(OH)_2 . COOH$, welche man wohl passender als Trichlorbrenztraubensäurehydrat bezeichnet, aus Phloroglucin nach Hlasiwetz Dichloressigsäure, halogenisirte Acetone aus Chloranilsäure und verschiedenen anderen Benzolderivaten u. s. w.; vor allem aber aus Benzol selbst als interessantestes Product nach Kekulé Trichloracetylacrylsäure, $CCl_3 . CO . CH : CH . COOH$, und endlich, nach einer kürzlich von Zeckendorf und mir publicirten Mittheilung, aus Dioxychinondicarbonsäureäther Tetrachlordiketoadipinsäureäther, $COOC_2H_5 . CCl_2 . CO . CO . CCl_2 . COOC_2H_5$. — Die Entdeckung dieser letzteren Substanz, sowie einige andere noch nicht vollendete Versuche haben

[1]) Ann. Chem. Pharm. 177, 282.

mich zu einer eingehenderen Untersuchung über die spaltende Wirkung des Chlors gegenüber Benzolderivaten veranlasst. Von besonderem Erfolge hat sich dieselbe zuerst gezeigt bei der

Einwirkung von Chlor auf gewöhnliches Phenol in alkalischer Lösung.

Obgleich diese Arbeit noch nicht zu vollständigem Abschlusse gelangt ist, so dürfte doch deren gegenwärtige Veröffentlichung dadurch motivirt werden können, dass Hr. Zincke zufolge seiner neuesten Publicationen bei der Einwirkung von Alkali auf Dichlor-β-Naphtochinon den vorliegenden ähnliche interessante Beobachtungen gemacht hat [1]).

Bemerkenswerth ist das hier zunächst zu besprechende, primäre Spaltungsproduct des Phenols schon deshalb, weil es im Unterschiede von allen bisher aus Benzolderivaten erhaltenen Fettkörpern sämmtliche sechs Kohlenstoffatome des Benzolringes noch enthält; es resultirt nämlich eine

Säure von der Formel $C_6H_5Cl_3O_4$.

Die Gewinnung derselben erfordert das genaue Einhalten einer Reihe von Bedingungen, welche anfänglich nur schwierig festgestellt werden konnten und daher etwas ausführlicher wiederzugeben sind: 1 Theil (höchstens 50 g) Phenol wird durch gewöhnliche Natronlauge vom specifischen Gewicht ungefähr 1.12 in mässigem Ueberschusse gelöst, die Flüssigkeit mit dem zwei- bis dreifachen Volum Wasser verdünnt und in dieselbe ein gleichmässiger, nicht zu lebhafter Strom Chlor unter Eiskühlung eingeleitet. Hierbei färbt sich die Lösung zuerst grünlich, dann hell-, und endlich dunkelbraun, scheidet sodann zunächst rothbraune, flüssige resp. halbfeste Massen, welche durch Zusatz von Natron wieder in Lösung zu bringen sind, weiterhin aber graue bis schwarze pulverige Sedimente ab, welche von Alkali nicht mehr angegriffen werden. Man wechselt mit dem Einleiten von Chlor resp. Zusatz von Natronlauge so lange ab, bis die über den Abscheidungen stehende Flüssigkeit eine sattgelbe Farbe angenommen hat und dieselbe auch durch Zusatz überschüssigen Natrons beibehält, wovon man sich gegen Ende des Processes am sichersten durch Filtriren von herausgenommenen Proben überzeugt. Eine Chlorirung über diesen Punkt hinaus bis zur Farblosigkeit der Flüssigkeit ist unbedingt zu vermeiden, da hierdurch die Ausbeute sehr beeinträchtigt, wenn nicht nahezu gleich Null wird. Man übersättigt des weiteren mit Salzsäure, wobei sich in der Regel weissliche bis gelbrothe Flocken abscheiden, welche, abfiltrirt, getrocknet und sublimirt, sich hiernach im Wesentlichen als das gewöhnliche Trichlorphenol vom Schmelzpunkt 67—68° erweisen. Das klare Filtrat,

[1]) Diese Berichte XIX, 2501 und XX, 1265 und 2053.

mindestens vier Mal mit viel Aether ausgeschüttelt, hinterlässt aus den vereinigten Extrakten nach vorsichtigem Abdestilliren des Aethers ein gelbes bis bräunliehes Oel, das zwar im Wesentlichen aus der erwähnten Säure besteht, aber nur höchst selten Neigung zum Krystallisiren zeigt. Die reine Säure kann man nur vermittels ihres gut krystallisirenden Ammonsalzes gewinnen. Man versetzt den zweckmässig noch etwas Aether enthaltenden Rückstand vorsichtig unter Abkühlung mit concentrirtem wässerigen Ammoniak, wobei unter starker Erwärmung die ganze Masse plötzlich zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Scharf abgesogen und von den dunkeln, nicht krystallisirenden und noch phenolartig riechenden Mutterlaugen durch Waschen mit Alkohol möglichst befreit, wird dieses unten näher zu beschreibende Salz aus wenig heissem, aber nicht kochendem Wasser rasch umkrystallisirt. Nach Zersetzung mit mässig concentrirter Schwefelsäure wird die organische Säure ausgeäthert, erstarrt aber auch so nur schwierig und kann nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser vollständig rein vom Schmelzpunkt 176—177° gewonnen werden.

Berechnet für $C_6H_5Cl_3O_4$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	29.1	29.0	—	—	—	pCt.
H	2.0	2.4	—	—	—	»
Cl	43.0	—	42.4	43.2	42.9	»

Diese Säure krystallisirt in feinen, weissen, nach Art des Wawellites angeordneten Nädelchen, schmeckt sauer, zugleich aber auch deutlich süfs, und schmilzt bei 176—177° unter vollständiger Zersetzung. Sie ist luftbeständig, bräunt sich aber bei längerem Aufbewahren und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht auf, um aus diesen Lösungsmitteln auch im reinen Zustande nur langsam, im unreinen aber ganz unvollständig zu krystallisiren. In der Wärme zersetzt sich die wässrige Lösung ziemlich rasch unter Freiwerden von Chlorwasserstoff. Die Säure wurde mit einer einzigen Ausnahme stets wasserfrei erhalten. Im betreffenden Falle resultirten grosse, durchsichtige, anscheinend monokline Polyeder, welche an der Luft sehr rasch verwitterten. Die Analyse der aus der Verwitterungskruste herausgeschälten, noch klaren Kerne erwies beim Trocknen über Schwefelsäure das Vorhandensein von 4 Molekülen Wasser: Berechnet für $4H_2O$ 22.5 pCt., gefunden 21.3 pCt.

Die Ausbeuten an Säure sind unter genauer Beobachtung obiger Vorschriften verhältnissmässig gut. Man erhält meist etwa 50 pCt., in seltenen Fällen sogar bis zu 66 pCt. vom Gewichte des angewandten Phenols an rohem Ammonsalz; immerhin geht bei seiner Reinigung, und besonders bei der der Säure, ziemlich viel verloren. Und von absolut reinen Materialien auszugehen, ist bei allen hier vorliegenden

Substanzen unumgänglich nöthig, sollen nicht die betr. Operationen misslingen.

Die Constitution der Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ ergiebt sich aus folgendem:

1. Ihre Salze entsprechen nur einer einzigen Formel $C_6H_4MeCl_3O_4$; die Säure ist mithin einbasisch, und nicht etwa eine Laktonsäure, von welcher sich auch Salze der Formel $C_6H_5Me_2Cl_3O_5$ ableiten müssten. Das charakteristischste dieser Salze ist das, wie oben erwähnt, zur Isolirung der Säure benutzte

Ammonsalz $C_6H_4(NH_4)Cl_3O_4 + 2H_2O$; bildet wohl ausgebildete, stark glänzende, rhombische Prismen von neutraler Reaction und sehr süssem Geschmacke, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, aber nicht unzersetzt löslich, wird von Alkohol kaum aufgenommen und kann weder über Schwefelsäure, noch durch Erhitzen entwässert werden. Es zersetzt sich bei 123° und bräunt sich in unreinem Zustande langsam.

Berechnet für $C_6H_8NCl_3O_4 + 2H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	
C	24.0	25.0	—	—	pCt.
H	4.0	4.8	—	—	»
Cl	35.4	—	35.2	—	»
N	4.7	—	—	5.0	»

Alle übrigen Salze sind leicht löslich mit einziger Ausnahme des Quecksilberoxydulsalzes; das Ammonsalz giebt mit Mercuronitrat zuerst nur eine schwache Trübung, beim Stehen aber, oder rascher beim Reiben sternförmig gruppirte Nädelchen, die sich in heissem Wasser leicht lösen. Es existirt in zwei Modificationen; denn bisweilen gehen die erwähnten Nadeln beim Erwärmen unter Wasser in ein dichtes, weisses, mikrokrystallinisches Pulver über. Selbst concentrirtes Silbernitrat giebt keine Fällung, sondern nur eine allmählig zu nehmende Trübung von durch Zersetzung gebildetem Chlorsilber. Concentrirte alkoholische Kalilauge liefert unter totaler Zerstörung Chlorid und Carbonat, wässrige Kalilauge auch bei Zufügen von genau 2 Molekülen zu 1 Molekül Säure weder für sich noch mit Schwer-Metallsalzen, Salze der Formel $C_6H_5Me_2Cl_3O_5$.

Ist hiermit auch die Anwesenheit nur eines einzigen durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatomes constatirt, so erschien es doch nicht überflüssig, diese aus Phenol hervorgegangene Substanz als echte Säure, und nicht etwa nur als ein stark saures Phenol zu charakterisiren. Durch die auf übliche Weise durch Salzsäuregas in methylalkoholischer Lösung sehr glatt stattfindende Aetherification wird die erstere Annahme bewiesen.

Der so erhaltene Methyläther, $C_6H_4(CH_3)Cl_3O_4$, bildet in Wasser nicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 126°.

Ber. für $C_7H_7Cl_3O_4$		Gefunden
Cl	40.7	40.2 pCt.

Die Substanz $C_6H_5Cl_3O_4$ enthält also wirklich Carboxyl im Sinne der Formel $C_5H_4Cl_3 . COOH$.

2. Ebenso deutliche Auskunft konnte über die Bindungsweise der beiden anderen Sauerstoffatome erhalten werden: Säure oder Ammonsalz reagiren mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter keinen Umständen unter Bildung stickstoffhaltiger Producte, wohl aber mit Essigsäureanhydrid, welches die Säure leicht unter Erwärmung aufnimmt. Kocht man diese Lösung kurze Zeit und lässt dann entweder im Vacuum über Kali stehen, oder giesst in Wasser, wobei man dessen saure Reaction mit Ammoniak abstumpft, so erhält man ein im ersteren Falle krystallisirendes, im letzteren erst langsam erhärtendes

Diacetylderivat, $C_5H_2(OCOCH_3)_2Cl_3 . COOH$.

Ber. für $C_{10}H_9Cl_3O_6$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	36.2	36.3	—	pCt.
H	2.7	3.1	—	»
Cl	32.1	—	31.6	»

Dasselbe lässt sich nur aus Eisessig gut umkrystallisiren, schmilzt zwischen 188—192° unter totaler Zersetzung, ist in kaltem Wasser unlöslich und daher geschmacklos, und ohne Reaction auf Lakmus, wird aber von heissem Wasser langsam in seine Componenten gespalten.

Da es zugleich noch Säure ist, so löst es sich leicht in Ammoniak und selbst in Sodalösung; durch raschen Zusatz von Säuren wird es, wieder zuerst ölig, unverändert gefällt; nach dem Kochen aber, und sogar schon nach längerem Stehen bleibt die angesäuerte Flüssigkeit klar, ein Zeichen dafür, dass die ursprüngliche Säure regenerirt worden ist. Aus der Analyse dieses Diacetylkörpers folgt für die Säure die Existenz zweier Hydroxyle, mithin die weiter aufgelöste Formel $C_5H_2Cl_3(OH)_2COOH$.

3. Endlich musste es sich darum handeln, die Vertheilung der drei Chloratome an dem C_5-Complexe zu ermitteln.

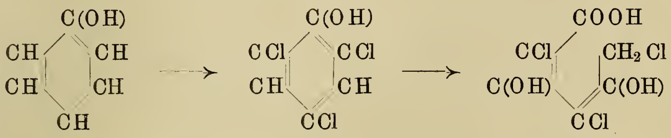
Die Säure zersetzt sich zwar mit Alkalien und Barythydrat, indess ohne, wie die Trichloracetylacrylsäure, auch nur Spuren von Chloroform abzuspalten. Es spricht dies gegen die Anhäufung der Chloratome an einem Kohlenstoffatom und beweist jedenfalls die Abwesenheit von Trichloracetyl, $CCl_3 . CO$. Andererseits lassen sich, wie anschliessend zu behandeln sein wird, von den drei Chloratomen zwei nach einander durch verschiedene Reactionen herausnehmen, indem das eine durch Wasserstoff, das zweite durch Hydroxyl ersetzt werden kann, während das

dritte unter diesen Umständen erhalten bleibt. Hiernach sind diese drei Chloratome wohl an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Erinnert man sich nun endlich der oben erwähnten Beobachtung, dass das gewöhnliche symmetrische Trichlorphenol als Nebenproduct bei der Bildung der Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ nachgewiesen wurde, und zieht man die unten zu besprechende Thatsache in Betracht, dass dasselbe Trichlorphenol (OH : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6) unter gleichen Bedingungen dieselbe Säure in noch besserer Ausbeute liefert, so folgt aus der Constitution dieses Zwischenproductes mit ziemlicher Sicherheit, dass in der Säure die drei chlortragenden Kohlenstoffatome mit den drei sauerstofftragenden regelmässig wechseln, dass die Chloratome also ebenfalls symmetrisch vertheilt sind. Die Säure ist nach alledem eine

Trichlordioxyamenylcarbonsäure,

$COOH . CCl : C(OH) . CCl : C(OH) . CH_2Cl$

und ist deren Bildung aus Phenol mit der Zwischenstufe des Trichlorphenols, und unter Hinzuziehung eines spaltend wirkenden Wassermoleküles, ebenso leicht zu deuten:



Nun vereinigt sich die hiernach doppelt ungesättigte Säure allerdings mit Brom nur schwierig, und nicht unter Addition. Allein man wird auch für diese Thatsache gerade durch obige Formel eine Erklärung finden. Eine Addition von Brom könnte nur zu Complexen $C<^{OH}_{Br}$ führen, und diese zerfallen bekanntlich in CO + HBr; also ist eine Absorption von Brom ohne Abspaltnng von Bromwasserstoff bei einem Körper von obiger Constitution unmöglich.

Wohlcharacterisirte Derivate dieser Säure sind nur wenige zu erhalten. Sie giebt zwar mit Phosphorpentachlorid ein Chlorid, ist aber unempfindlich gegenüber kochender Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure, und wird selbst durch weitere Chlorirung in alkalischer Lösung nur am Krystallisiren verhindert, aber nach Rückverwandlung in das Ammonsalz im Wesentlichen intact wiedergewonnen. Wenn man dagegen der wässrigen Lösung der Säure oder zweckmässiger direct der des Ammonsalzes Zinkstaub und Ammoniak oder besser Natriumamalgam so lange vorsichtig zufügt, als beide noch unter merklicher Erwärmung einwirken, beziehentlich als das Amalgam noch rasch zerfliesst, ohne stark Wasserstoff zu entwickeln, und wenn man hierauf die angesäuerte bräunlich gewordene Flüssigkeit wiederholt

mit viel Aether ausschüttelt, so resultirt eine durch Ersatz des ersten Chloratoms durch Wasserstoff hervorgegangene

Dichlordioxyamenylcarbonsäure, $C_5H_3Cl_2(OH)_2COOH$[1].

Dieselbe ist der Trichlorsäure sehr ähnlich und schmilzt sogar in reinem Zustande ebenfalls bei 176—177°, was zu mehreren Chlorbestimmungen veranlasste:

Ber. f. $C_6H_6Cl_2O_4$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	33.8	34.0	—	—	—	—	pCt.
H	2.8	2.8	—	—	—	—	»
Cl	33.3	—	32.5	32.8	33.2	33.1	»

Sie unterscheidet sich indessen von ihr deutlich einmal durch ihre bedeutendere Krystallisationsfähigkeit, indem sie grosse, glänzende Prismen bildet, zweitens durch die geringere Krystallisationsfähigkeit und den viel höheren, bei 185° liegenden Zersetzungspunkt ihres Ammonsalzes, wogegen die übrigen Salze, wieder einschliesslich des gut krystallisirenden Mercurosalzes, bezüglich Löslichkeit u. s. w. denen der ursprünglichen Säure gleichen. Drittens ist das auf dieselbe Weise zu erhaltende Acetylderivat deutlich unterschieden durch seinen schon bei 132—134° liegenden Schmelzpunkt. Ganz anders aber verhalten sich beide Säuren vor allem gegen concentrirte Natronlauge. Während das Trichlorderivat durch dieselbe in complicirter Weise total zerstört wird, giebt die zwei Chloratome enthaltende Säure unter Entfernung des zweiten Chloratomes im Sinne der Gleichung

$$C_6H_6Cl_2O_4 + NaOH = NaCl + C_6H_7ClO_5 \text{ (bez. } C_6H_5ClO_4 + H_2O)$$

ein von dieser im freien Zustande nicht existirenden Säure derivirendes, gelbgefärbtes

Natriumsalz, $C_6H_5Na_2ClO_5 + 5H_2O$ oder $C_6H_3Na_2ClO_4 + 6H_2O$.

Auch diese Operation erfordert einige Vorsicht. Man löst die Dichlorsäure in wenig verdünntem Natron, fügt noch etwa das dreifache Volum concentrirter Lauge hinzu, erwärmt vorsichtig, bis sich der Eintritt der Reaction durch Gelbfärbung und freiwillige Temperaturerhöhung zu erkennen giebt und mässigt dieselbe entweder durch Kühlung oder befördert sie durch erneutes Erwärmen, je nach den Umständen, bis die dunkle Flüssigkeit zu einem dicken Brei gelber Krystallnadeln erstarrt ist. Am Thonteller abgepresst und mit wenig Wasser gewaschen, reagirt das reine Salz vollständig neutral, verliert bei 120° die 5 Molekülen entsprechende Wassermenge, giebt aber das letzte Molekül (wenn man dasselbe nicht als Constitutionswasser ansehen will) nicht ohne Zersetzung ab.

[1]) Welches der 3 Chloratome herausgenommen worden ist, wird später erörtert werden.

Ber. für $C_6H_3Na_2ClO_4 + 6H_2O$		Gefunden
$5H_2O$	27.4	27.1 pCt.
Na	14.0	14.1 »

Dieser schon durch seine canariengelbe Farbe auffallenden Natriumverbindung entspricht eine Reihe nicht minder intensiv gefärbter anderer Salze. So werden durch die kalt bereitete Lösung desselben ebenfalls gelb gefällt: Blei- und Silbersalze sofort, Cadmium- und Zinksalze langsamer, Baryum- und Calciumsalze erst bei Anwesenheit von Ammoniak; die in der Kälte weisse und milchig erscheinende Fällung mit Quecksilberchlorid wird beim Kochen gelblich, während das Kupfersalz, zuerst flockig und lichtgrün, in der Hitze dicht und dunkelgrün wird. Am auffallendsten ist die Reaction mit Ferrichlorid, welches bei Ueberschuss des Natronsalzes eine bräunlich grüne Fällung, bei Ueberschuss des Eisensalzes aber eine intensiv dunkelgrüne Lösung erzeugt. Dabei treten starke Reductionserscheinungen auf: das Silbersalz schwärzt sich auch in der Kälte schon nach wenig Augenblicken und aus demselben Grunde giebt Mercuronitrat überhaupt nur eine Abscheidung des feinzertheilten schwarzen Metalles.

Schon diese Erscheinungen deuten darauf hin, dass mit der Entfernung des zweiten Chloratomes aus der Dichlordioxyamenylcarbonsäure nicht einfach Hydroxyl für dasselbe eingetreten ist, sondern vielmehr gleichzeitig noch andere Aenderungen vor sich gegangen sind. Diese Ansicht wird durch die Natur des aus dem gelben Natronsalze durch Säuren erzeugten Zersetzungsproductes bestätigt. Das Salz ist sehr unbeständig und lässt sich nur aus kaltem Wasser in Form von Nadeln wiedergewinnen, zersetzt sich aber beim Erwärmen unter Eintritt alkalischer Reaction. Mineralsäuren zerstören es unter Entfärbung und Entwicklung von Kohlendioxyd schon in der Kälte, und erzeugen in nicht zu verdünnten Lösungen einen weissen, mikrokrystallinischen

Körper von der Formel $C_5H_5ClO_2$,

welcher hiernach unter spontanem Zerfall der Säure im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5ClO_4 = CO_2 + C_5H_5ClO_2$$

gebildet ist, uud den man am besten durch vorsichtiges Uebergiessen des reinen Natronsalzes mit verdünnter Salzsäure darstellt. Das zurückbleibende Product ist wegen seiner leichten Zersetzlichkeit durch Umkrystallisiren nicht zu reinigen, wurde daher zur Analyse einfach abfiltrirt und nur über Schwefelsäure getrocknet, wobei freilich keine absolut scharf stimmenden Zahlen erhalten wurden.

Ber. für $C_5H_5ClO_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	45.3	46.0	44.8	—	pCt.
H	3.8	4.3	3.5	—	»
Cl	26.8	—	—	26.3	»

Diese, wenn aus reinem Salze erhaltene, blendend weisse Substanz besitzt sehr merkwürdige Eigenschaften. Einmal ist sie sehr unbeständig; sie schmilzt bei 96—97⁰ unter vollständiger Verwandlung in eine kohlige Masse, ist in Wasser etwas, in Alkohol sehr leicht, in Aether mässig löslich, kann aber nur aus letzterem Lösungsmittel beim vorsichtigen Verdampfen unverändert in Form winziger Nädelchen zurückgewonnen werden; die alkoholische Lösung verschmiert beim Eindunsten sehr leicht zu einem braunen Syrup und ebenso scheidet die anfangs farblose wässrige Lösung schon beim Stehen bräunliche Häutchen ab. Der Körper ist ferner im Gegensatze zu diesen in Alkali nicht mehr löslichen Zersetzungsproducten eine Säure, wie er durch Geschmack, Reaction und Salzbildung documentirt. Auch seine Salze sind gleich denen der Muttersubstanz intensiv gefärbt, und den letzteren auch im übrigen sehr ähnlich. So ist auch hier am charakteristischsten das

Natriumsalz $C_5H_4NaClO_2 + 3H_2O$;

dasselbe ist in Wasser leicht, in überschüssigem Natron aber sehr schwer löslich, ebenfalls von gelber Farbe, lässt sich mit Vorsicht aus Wasser umkrystallisiren und bildet dann im Unterschiede zu dem letzterwähnten Natriumsalze nicht Nadeln, sondern Blättchen, wird bei 120⁰ wasserfrei und reagirt neutral.

Ber. für $C_5H_4NaClO_2$, $3H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	
Na	11.0	11.2	10.8	—	pCt.
Cl	17.0	—	—	17.1	»
H_2O	25.9	26.3	26.1	—	»

Seine gelbe Lösung wird schon durch Essigsäure entfärbt und scheidet beim Reiben die ursprüngliche Substanz wieder aus. Dasselbe Natronsalz entsteht übrigens auch direct aus Dichlordioxyamenylcarbonsäure, wenn man dieselbe anhaltend mit concentrirtem Natron nahezu auf 100⁰ erwärmt; es wird alsdann also aus dem primär gebildeten Salze $C_6H_3Na_2ClO_4$ direct das Kohlendioxyd als Soda abgespalten.

Kalium- und Ammoniumsalz sind ähnlich, jedoch leichter löslich. Auch die alkalischen Erden werden durch das Natronsalz selbst bei Anwesenheit von Ammoniak nicht gefällt; Quecksilberoxydsalze geben einen weissen, schlecht absitzenden, beständigen, Kupfersalze einen zeisiggrünen, mikrokrystallinischen Niederschlag; Silbernitrat erzeugt bei Einhaltung richtiger Verhältnisse zuerst eine dichte, gelbe, sich aber sehr rasch schwärzende, und Quecksilberoxydulsalze auch hier sogleich nur eine schwarze Fällung.

Wie steht es nun mit der Constitution der beiden Verbindungen $C_5H_5ClO_2$ und $C_6H_5ClO_4$? Letztere ist ja zweifellos die Carbonsäure der ersteren, und diese würde man bei der ebenfalls noch deut-

lich ausgesprochenen sauren Natur einfach im Sinne der Formel $C_5H_4Cl . COOH$ als eine Chlorpentolsäure, also als ein Homologes der Propargylsäure oder der Tetrolsäure zu deuten geneigt sein. Allein eine derartige ungesättigte Verbindung liegt nicht vor. Abgesehen davon, dass ammoniakalische Silber- und Kupferlösungen keine Niederschläge hervorrufen, dass also die Acetylengruppe CH : C ausgeschlossen ist, wird nicht, wie dies auch die Halogenderivate der doppelt ungesättigten Säuren thun, Brom addirt. In wässriger und in Schwefelkohlenstofflösung wirkt Brom gar nicht, in ätherischer Verdünnung nur unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, also substituirend, ein. Obgleich das so resultirende zähe Oel nicht gereinigt und daher nicht analysirt werden konnte, so wird doch damit die Annahme, dass eine ungesättigte Verbindung vorliege, mindestens unwahrscheinlich. Allein der Körper $C_5H_5ClO_2$ ist überhaupt trotz seiner sauren Natur gar keine Carbonsäure; er lässt sich weder als Natriumsalz durch Jodmethyl, noch durch Salzsäure in alkoholischer Lösung ätherificiren. Wenn hiernach der Sauerstoff nicht als Carboxyl vorhanden ist, so giebt über dessen Bildungsweise das Verhalten gegen Phenylhydrazin (und Hydroxylamin) Aufschluss.

Der Körper $C_5H_5ClO_2$ giebt an sich in wässrig-alkoholischer Lösung oder auch als Natronsalz mit klarem Phenylhydrazinacetat sofort einen sehr starken, zuerst öligen, aber rasch erstarrenden, dunkelgelben bis braunen Niederschlag, welcher sich in Essigsäure nicht löst. Derselbe ist vollständig amorph und noch weniger als das ursprüngliche Product durch Umkrystallisiren zu reinigen. Dem entsprechend waren auch keine scharfen Analysen zu erwarten, und konnte daher auch nicht absolut genau bestimmt werden, ob ein oder zwei Hydrazinreste eingetreten seien. Wenn nur 1 Molekül Phenylhydrazin unter Abscheidung von 1 Molekül Wasser reagirt hätte, so würde der Stickstoffgehalt des so gebildeten Körpers $C_{11}H_{11}ClN_2O$ — und dieser ist allein ausschlaggebend, — nur 12.6 pCt betragen, wogegen ein Dihydrazid der Formel $C_{17}H_{19}ClN_4O$ 16.9, eines der Formel $C_{17}H_{17}ClN_4$ 17.9 pCt. Stickstoff enthielte. Da nun bei mehreren Bestimmungen stets mehr Stickstoff, als der ersten Formel entspricht, und bei einem besonders sorgfältig hergestellten Präparate sogar 16.3 pCt. gefunden wurde, so ist der Eintritt zweier Hydrazinreste so gut wie sicher: der Körper $C_5H_5ClO_2$ enthält hiernach zwei Carbonyle. In Uebereineinstimmung hiermit lässt sich aus ihm auch ein gelbes Oximderivat und aus dem primären Natronsalze $C_6H_3Na_2ClO_4$ ebenfalls ein Hydrazinkörper darstellen.

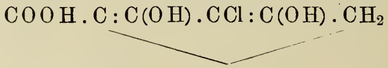
Aus alledem geht hervor, dass durch Behandlung der Dichlordioxyamenylcarbonsäure mit Natron kein einfacher Ersatz des einen Chloratomes durch Hydroxyl, sondern vielmehr zugleich eine tief eingreifende Umlagerung eintritt. Die ursprünglichen Säuren $C_6H_5Cl_3O_2$

und $C_6H_6Cl_2O_4$ sind im freien Zustande durchaus beständig, enthalten zwei Hydroxyle und bilden ungefärbte Salze; sie sind also echte aliphatische Dioxycarbonsäuren. Ganz anders die Verbindungen $C_6H_5ClO_4$ (resp. $C_6H_7ClO_5$) und $C_5H_5ClO_2$; erstere existirt überhaupt im freien Zustande nicht, letztere ist gar keine echte Säure; beide enthalten statt der Hydroxyle Carbonyle und bilden gefärbte Salze; sie sind also Diketone. Nach alledem wird man die Bildung dieser zwei Verbindungen folgendermaassen zu deuten und damit auch ihre Constitution bestimmt haben:

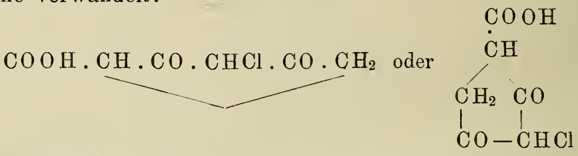
Zunächst wird in der Dichlordioxyamenylcarbonsäure durch Natron allerdings Chlor gegen Hydroxyl eingetauscht werden, also eine Chlortrioxyamenylcarbonsäure, $C_5H_3Cl(OH)_3COOH$, hervorgehen, etwa von der Formel:

$$COOH.CH:C(OH).CCl:C(OH).CH_2OH.$$

Dieses Zwischenproduct ist aber ephemer und überhaupt nicht zu fassen; es verwandelt sich nach Analogie der von Zincke und Nietzki gemachten Beobachtungen unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes durch Austritt von Wasser zunächst in das Gebilde:



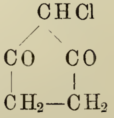
welches gleichzeitig mit der Ringschliessung seine doppelten Bindungen in einfache verwandelt:



Diese dem primären gelben Natronsalze zu Grunde liegende Säure $C_6H_5ClO_4$ ist demnach im Sinne letzterer Formel ein chinonartiges Derivat des Pentamethylens, und zu bezeichnen als

Chlordiketopentamethylencarbonsäure;

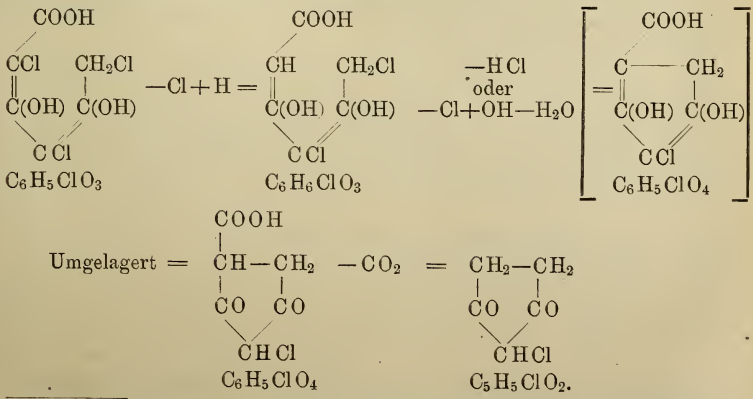
und damit ist auch der um CO_2 ärmere Körper $C_5H_5ClO_2$ bestimmt als Chlordiketopentamethylen:



Diese Auffassung lässt in der That alle Eigenschaften der beiden Substanzen befriedigend erklären. Die saure Natur des Körpers $C_5H_5ClO_2$ trotz der Abwesenheit eines Carboxyls und sein Verhalten als Diketon lassen sich beide auf die Anwesenheit der Gruppe CO.CHCl. CO zurückführen. Selbst ungefärbt, aber farbige Salze bildend, erinnern diese Derivate des keine doppelten Bindungen enthaltenden Diketo-

pentamethylens an ähnlich constituirte Diketohexamethylenderivate. Das Chinontetrahydrür = p-Diketohexamethylen ist farblos wie das Chlordiketopentamethylen. Und wenn das erstere auch in Folge des Fehlens der Gruppe CO . CH . CO, wie es scheint, keine Salze zu bilden vermag, so stellt sich dafür sein Diäthylester, der Succinylobernsteinsäureäther, in vollkommene Parallele mit den beiden sauren Pentamethylenderivaten: alle Metallderivate dieser »Chinonhydrokörper« sind intensiv gefärbt. Endlich finden sich auch für die spontane Abspaltung von Kohlensäure aus der Säure $C_6H_5ClO_4$ bei ihrer Auffassung als chlorirte Diketopentamethylencarbonsäure vielfache Analogien: so in der Unbeständigkeit der β-Ketonsäuren überhaupt und der Chinoncarbonsäuren insbesondere. Hierbei treten zuletzt auch Aehnlichkeiten mit den beiden einzigen bisher bekannten, sehr bemerkenswerthen Reactionen zu Tage, durch welche der sechsgliedrige Benzolring in den fünfgliedrigen des Pentamethylens, beziehentlich der zehngliedrige des Naphtalins in den neungliedrigen des Indonaphtens übergeführt wird: nämlich mit der Oxydation der Rhodizonsäure zu Krokonsäure nach Nietzki und mit der des β-Naphtochinons in Phenylendichloracetylenketon nach Zincke[1]). Es genüge an dieser Stelle, darauf aufmerksam zu machen, dass sich in beiden Fällen nach der Zincke'schen, von Nietzki getheilten Ansicht zunächst eine Carbonsäure eines Keto-Pentamethylens, resp. Indonaphtens bildet; und während diese wie es scheint stets unbeständigen Carbonsäuren beim Uebergange von Rhodizonsäure in Krokonsäure noch nicht nachgewiesen worden sind, so ist eine solche bei der hier vorliegenden dritten Reaction wenigstens in Form ihrer Salze gefasst worden.

Nach diesen Betrachtungen sei diese Umwandlungsreihe des primären Phenol-Spaltungsproductes zum Zwecke grösserer Uebersichtlichkeit nochmals in etwas veränderter Schreibweise angeführt:



1) Diese Berichte XX, 1267. Anmerkung.

Die Versuche, auch noch das letzte Chloratom aus diesen Monochlorderivaten des Diketopentamethylens herauszunehmen, sind bisher erfolglos geblieben. Dagegen ist wenigstens die gleichzeitige Entfernung aller drei Chloratome aus der Trichlordioxyamenylcarbonsäure gelungen. Letztere geht nämlich durch Barythydrat, ganz entsprechend wie die Dichlorsäure durch Natron, in ein entsprechendes, aber chlorfreies Pentamethylenderivat über.

Wird die wässrige Lösung der Säure, oder wieder bequemer die ihres Ammonsalzes, mit einem grossen Ueberschusse von in der Wärme bereitetem, concentrirtem Barytwasser vorsichtig erwärmt, (auf 1 Theil Ammonsalz sind etwa 5 Theile krystallisirtes Barythydrat anzuwenden) so wird die farblose Lösung gegen 60° gelb; entfernt man hierauf die Flamme, so scheidet sich unter erheblicher, etwa 10° betragender Temperatursteigerung ein hellgelber, voluminöser und in Wasser fast unlöslicher Niederschlag ab. Derselbe ist chlorfrei und wie unten gezeigt werden wird, wahrscheinlich aufzufassen als ein basisches

Baryumsalz der Dioxydiketopentamethylencarbonsäure, $C_6H_2Ba_2O_6$.

Dasselbe enthält lufttrocken 4 Moleküle Wasser, von denen es drei beim Erhitzen auf 150° verliert:

Berechnet für $C_6H_2Ba_2O_6 + 4H_2O$		Gefunden
$3H_2O$	10.5	10.5 pCt.
Ba	53.1	53.2 »

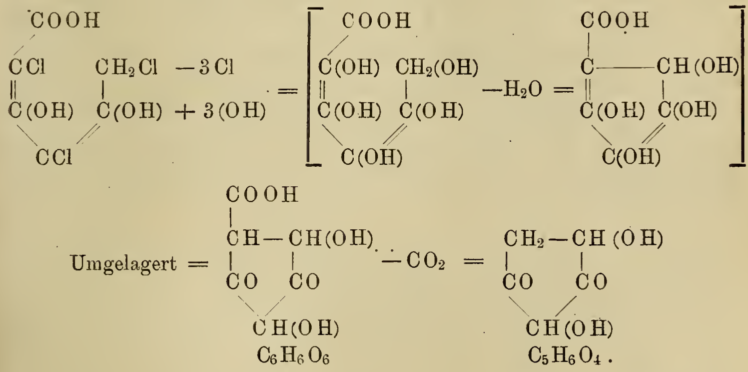
Schon beim Uebergiessen mit Essigsäure braust es lebhaft; die Hälfte des Baryums wird gelöst und zurück bleibt ein dem ursprünglichen täuschend ähnliches, amorphes, gelbliches, fast unlösliches Pulver. Dasselbe ist ganz analog wie das Chlordiketopentamethylennatrium $C_5H_4NaClO_2$ aus dem kohlensäurereicheren Natronsalze $C_6H_4Na_2ClO_4$ entstanden und repräsentirt das

Baryumsalz des Dioxydiketopentamethylens, $C_5H_4BaO_4$; dasselbe verliert bis 150° 3 Moleküle Wasser: (Berechnet 16.9 pCt., Gefunden 16.3 pCt.), und scheint aldann noch ½ Molekül Wasser zurückzuhalten, da die Analysen hierauf am besten, wenn auch nicht ausschliesslich, stimmen:

Berechnet für $C_5H_4BaO_4 + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	21.9	—	21.7 pCt.
H	1.8	—	2.4 »
Ba	50.0	49.6	49.5 »

In Essigsäure unlöslich, wird das Salz nur von Mineralsäuren gelöst, und durch baldigen Zusatz von Ammoniak unverändert wieder gefällt.

Das freie Dioxydiketopentamethylen konnte wegen seiner Zersetzlichkeit, welche diejenige des Chlordiketopentamethylens noch übertrifft, nicht rein erhalten werden. Aus der salzsauren Lösung des Barytsalzes ging in den ätherischen Auszug ein zähes, gelbes Oel von saurer Reaction, welches anfangs Spuren von Krystallisation erkennen liess, aber sehr rasch verschmierte. Dasselbe war bis auf die Verunreinigungen in Wasser leicht löslich, reducirte Silbernitrat sehr energisch, und lieferte mit Phenylhydrazinacetat selbst in starker wässriger Verdünnung eine auch in Essigsäure nicht lösliche Fällung, gab sich also hierdurch als Keton zu erkennen. Die Bildung dieser Producte wird, wenn man sich der Einfachheit halber die Rolle des Baryts durch die des Wassers ersetzt denkt, folgendermaassen verdeutlicht, wobei auch hier die unbeständigen Zwischenformen in Klammern eingeschlossen seien:

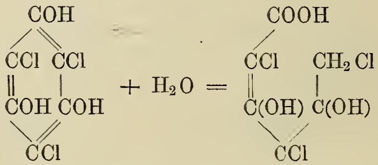


Durch diese Constitutionsformeln der den beiden Barytsalzen zu Grunde liegenden Substanzen erklärt sich nicht nur die Bibasität des Körpers $C_5H_6O_4$, sondern auch die Vertretbarkeit von 4 Wasserstoffatomen in der primär gebildeten, an sich dreibasischen Carbonsäure, welche in dem ursprünglichen Baryt-Niederschlag $C_6H_2Ba_2O_6 + 4H_2O$ als deren basischem Barytsalz zum Ausdruck kommt. Freilich lässt es sich nicht entscheiden, ob derselbe nicht nur ein Gemisch gleicher Moleküle von Dioxydiketopentamethylenbaryum und Baryumcarbonat ist; eine Auffassung, für welche die Zersetzlichkeit desselben schon durch Essigsäure sprechen könnte.

Da das Dioxydiketopentamethylen durch Alkalien sehr rasch verändert wird, so erklärt sich hieraus jedesfalls die sonst etwas auffällige Thatsache, dass die Trichlordioxyamenylcarbonsäure zwar durch Baryt, nicht aber, wie die Dichlorsäure, durch Natron ein fassbares Pentamethylenderivat liefert.

Bezüglich aller hier entwickelten Umsetzungen und Constitutionsformeln der aus Phenol erhaltenen Spaltungsproducte muss allerdings

eingeräumt werden, dass bisher noch nicht sicher bewiesen ist, erstens, ob die 3 Chloratome in der ursprünglichen Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ wirklich an 3 alternirende Kohlenstoffatome gebunden sind[1]); zweitens, ob unter dieser Voraussetzung die betreffenden Chloratome genau in der Reihenfolge der oben entwickelten Formulirungen herausgenommen werden; drittens, ob demgemäss die betreffenden Substituenten (Cl, OH, COOH) die oben angenommenen Stellungen im Pentamethylenring thatsächlich einnehmen. Begreiflicherweise hat es nicht an Versuchen zur Aufklärung dieser Fragen gefehlt, freilich im wesentlichen ohne den gewünschten Erfolg. Sehr wahrscheinlich wird allerdings eine symmetrische Vertheilung der drei Chloratome in der Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ dadurch, dass, wie bereits eingangs bemerkt, dieselbe auch aus gewöhnlichem = symmetrischem (2, 4, 6) Trichlorphenol unter denselben Bedingungen wie aus Phenol in guter Ausbeute entsteht; so ergaben 10 g Trichlorphenol fast 7 g Ammonsalz der Trichlordioxyamenylcarbonsäure. Dagegen lieferten alle anderen analogen Versuche, dieselbe Säure zur weiteren Stütze ihrer Strukturformel aus Polyphenolen bekannter Constitution darzustellen, gar kein Resultat. Vor allem hätte das Trichlorphloroglucin durch einfache Spaltung des Ringes in Trichlordioxyamenylcarbonsäure übergehen dürfen:



Diese Spaltung hätte man wohl am ersten durch Barythydrat erreichen und auch nachweisen können, da man in diesem Falle sofort zu dem weiteren Umsetzungsproducte der Trichlordioxyamenylcarbonsäure durch Baryt, dem in Essigsäure unlöslichen Dioxydiketopentamethylenbaryum, gelangt wäre. Indess gab das Trichlorphloroglucin unter denselben Bedingungen nur ein bräunliches, in Essigsäure mit rother Farbe leicht lösliches, also ganz anderes Barytsalz. Auch das Phloroglucin selbst, sowie alle drei Dioxybenzole lieferten, genau wie das Phenol behandelt, kein krystallisirendes Ammonsalz und nur saure Syrupe als Zersetzungsproducte. Aus diesen letzteren entstand besonders bei Anwendung von Resorcin und Phloroglucin, durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak nur in Spuren eine in Wasser schwer lösliche Säure, jedesfalls keine Dichlordioxyamenylcarbonsäure,

[1]) Nach den Entwicklungen Zincke's, (Berichte XX, 1267) würde man besonders zu erwägen haben, ob nicht eines der Hydroxyle der Carboxylgruppe benachbart stände.

in grösserer Menge dagegen Monochloressigsäure. Letztere bildet sich übrigens auch durch Reduction der nicht krystallisirenden Mutterlaugen vom trichlordioxyamenylcarbonsauren Ammon. Die Analyse der so erhaltenen, nach meinen Bestimmungen erst bei 67° schmelzenden Säure erwies ihre vollständige Reinheit:

Ber. für $C_2H_3ClO_2$		Gefunden
Cl	37.5	37.6 pCt.

Ihre Entstehung liesse sich auch durch einfachste Spaltung der Trichlordioxyamenylcarbonsäure erklären:

$$\begin{array}{l} COOH - CCl = C(OH) - CCl = C(OH) - CH_2Cl \\ \qquad\qquad\quad H_2 - O \qquad\qquad\quad H_2 - O \end{array}$$

Wenn aber nach obigem die Polyphenole nicht gleich dem Monoxybenzol gespalten werden, auch nicht diejenigen, deren Stellung der Hydroxyle die Bildung der Trichlordioxyamenylcarbonsäure gestatten könnte, so liegt die Erklärung hierfür wohl darin, dass dieselben durch Chlor in anderer Weise, und zwar vielleicht zu »Chinonchloriden« oxydirt werden, wie dies Schniter und ich für die in dieser Absicht untersuchten Chlorirungsprodukte des Pyrogallols[1]) nachgewiesen haben.

Gegenüber der Leichtigkeit, mit welcher Chlor das Phenolmolekül spaltet, ergiebt die Einwirkung von Brom auf Phenol in alkalischer Lösung unter genau denselben Bedingungen als einziges Reactionsprodukt das gewöhnliche Tribromphenol vom Schmp. 91°, welches auch durch Ueberschuss dieses Halogens nicht weiter verändert wird. Das Brom ist also hiernach im Gegensatze zum Chlor zu der von letzterem so leicht zu bewirkenden Spaltung des Benzolkernes unfähig.

Die mannigfachen experimentellen Schwierigkeiten im Verlaufe dieser Arbeit zu überwinden, ist mir durch die werthvolle Unterstützung des Hrn. H. Jaekel ausserordentlich erleichtert worden, und fühle ich mich gedrungen, dies bei meinem aufrichtigen Danke für seine Hilfe besonders hervorzuheben.

Zürich, im October 1887.

[1]) Diese Berichte XX, 2033.

578. A. Hantzsch und A. Zeckendorf: Derivate des Chinonparadicarbonsäureäthers.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell.)

Unter den verschiedenen Verbindungen der Gruppe des Succinylobernsteinsäureesters besitzt der von uns in einer ersten Mittheilung desselben Titels[1]) beschriebene Ester $C_6H_2Cl_2O_2(COOC_2H_5)_2$ deshalb ein besonderes Interesse, weil sich seine beiden verschiedenen Erscheinungsformen als Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther, $C_6(OH)_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$, und als Dichlorchinonhydrodicarbonsäureäther, $C_6O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2, H_2$, besonders prägnant nachweisen lassen. In der Hoffnung, noch weitere Beispiele für diese eigenthümliche Doppelnatur an anderen Körpern aufzufinden, untersuchten wir zunächst noch die dem Ester zugehörige

Säure, $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$; dieselbe existirt in der That genau wie ihr Ester in den beiden äusserlich scharf unterschiedenen Modificationen als

1. Dichlorhydrochinondicarbonsäure, $C_6(OH)_2Cl_2(COOH)_2$, und als

2. Dichlorchinonhydrodicarbonsäure, $C_6O_2Cl_2(COOH)_2, H_2$.

Uebergiesst man den bei gewöhnlicher Temperatur weissen Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther mit concentrirtem Natron, so verwandelt sich derselbe sofort in ein grüngelbes Natriumsalz, welches sich auf Zusatz von Wasser leicht zu einer gleich gefärbten Flüssigkeit löst. Dasselbe gehört jedenfalls dem unveränderten Ester an und ist als solches sehr beständig, denn Salzsäure fällt nicht nur nach längerem Stehen, sondern sogar auch nach kurz anhaltendem Kochen den unveränderten weissen Aether. Zur Verseifung ist die alkalische Lösung auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der weissen Fällung beim Ansäuern einer Probe, und am besten bis fast zur Trockne einzudampfen. Wird der nunmehr ziemlich schwer lösliche Rückstand in heissem Wasser gelöst und angesäuert, wobei die zuerst braune Lösung lichtgelb wird, so scheiden sich je nach der Concentration rasch oder erst nach längerem Stehen grüngelbe Nadeln ab; dieselben sind luftbeständig, verwittern aber schon über Schwefelsäure, indem sie zu einem weissen Pulver zerfallen, und enthalten 2 Moleküle Wasser.

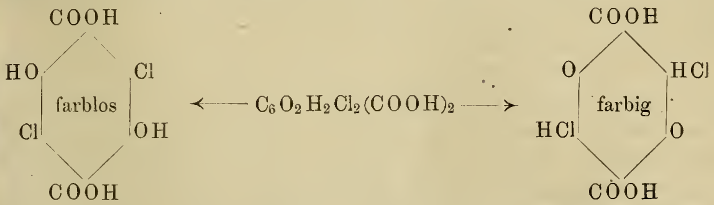
	Ber. für $C_6O_2H_2Cl_2(COOH)_2 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	11.8	11.9 pCt.

[1]) Diese Berichte XX, 1308.

Die wasserfreie, weisse Säure ergab nunmehr:

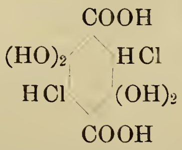
Ber. für $C_6O_2H_2Cl_2(COOH)_2$		Gefunden		
C	35.9	36.2	—	pCt.
H	1.4	2.3	—	»
Cl	26.5	—	26.3	»

Diese durch obiges Verhalten charakterisirten beiden Modificationen der Säure entsprechen genau denjenigen ihres Esters, und wird man hiernach aus den früher entwickelten Gründen in der farblosen Modification die Dichlorhydrochinondicarbonsäure, in der grünlichen die Dichlorchinonhydrodicarbonsäure erkennen:



Auch ist es nicht zweifelhaft, dass erstere der stabilen, letztere der labilen Gruppirung der Atome entspricht; denn während die grünen Nadeln sehr leicht farblos werden, vermag die weisse, wasserfreie Modification direct unter keinen Umständen Wasser zu binden und ist auch nicht durch Erhitzen u. s. w. in die grüne Substanz zurück zu verwandeln; nur dann, wenn man wieder in Alkali löst und mit Säure fällt, erscheint sie wieder in dieser unbeständigen Form. Auch hier repräsentirt also die Gruppirung C(OH).CCl den stabilen, die Anordnung CO.CHCl den labilen Zustand.

Da die gefärbte Säure überhaupt nicht ohne 2 Moleküle Wasser erhalten werden kann, so sind dieselben wohl in die Constitutionsformel der Substanz aufzunehmen:



Die »Dichlorhydrochinondicarbonsäure«, wie dieselbe unter Bevorzugung des Namens ihrer beständigen Form bezeichnet werde, ist in Wasser kaum löslich, schwer in Alkohol und Aether, verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen und ohne Farbenänderung zu zeigen.

Fast alle bisher bekannten »tautomeren« Körper (vergl. die folgende Abhandlung) verhalten sich chemisch vorwiegend nur im Sinne einer der beiden Erscheinungsformen; so der Körper $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$ als Dioxyterephtalsäureäther $C_6H_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$, obgleich er im

freien Zustande gerade als gefärbter Chinonhydrodicarbonsäureäther $C_6H_2O_2(COOC_2H_5)_2,H_2$ beständiger ist; so umgekehrt der Succinylobernsteinsäureäther $C_6H_6O_2(COOC_2H_5)_2$ fast stets im Sinne seiner bisher allein bekannten Modification als Chinontetrahydrodicarbonsäureäther $C_6H_2O_2(COOC_2H_5)_2,H_4$ und nur gegen Acetylchlorid und Basen als Dioxyhydroterephtalsäureäther $C_6H_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2,H_2$. Und deswegen wird bekanntlich von anderer Seite angenommen, dass die betreffenden Verbindungen nur in demjenigen Zustande allein existiren, in welchem sie reagiren, dass also z. B. der letzterwähnte Körper $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$ trotz seiner gelben Farbe wirklich nur als Dioxyterephtalsäureäther bestehe. Für die Klärung dieser Verhältnisse scheint uns folgende Thatsache von Wichtigkeit zu sein.

Das Reductionsproduct des Dioxychinondicarbonsäureäthers von der Formel $C_6H_4O_4(COOC_2H_5)_2$ ist, wie früher bemerkt, nur in einer einzigen, und zwar goldgelben Modification bekannt, und in dieser deshalb nach unserer Ansicht nicht der jedesfalls farblose Tetraoxyterephtalsäureäther $C_6(OH)_4(COOC_2H_5)_2$, sondern Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther $C_6(OH)_2O_2(COOC_2H_5)_2,H_2$. Aber trotzdem reagirt diese Substanz unter Umständen im Sinne beider Formeln mit gleicher Leichtigkeit.

Kocht man sie mit Essigsäureanhydrid, so wird die anfangs intensiv rothbraune Lösung immer heller und schliesslich ganz farblos; fällt man alsdann mit Wasser und krystallisirt den entstandenen festen Körper nach dem Trocknen aus Eisessig um, so erhält man ein mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 202°; dasselbe kann nur das

Tetracetat des Tetraoxyterephtalsäureäthers,
$C_6(OC_2H_3O)_4(COOC_2H_5)_2$,

darstellen und ist gleich dem Diacetat des »Dioxyterephtalsäureäthers« als normales Benzolderivat absolut farblos.

	Ber. für $C_{20}H_{22}O_{12}$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	52.8	52.4	52.5 pCt.
H	4.8	5.3	5.1 »

Wie sich aber hiernach die Substanz $C_6H_4O_4(COOC_2H_5)_2$ als Hydroxylverbindung verhalten hat, so zeigt sie gegenüber Hydroxylamin den Charakter der Chinone, und giebt ein Dioxim.

Wird der goldgelbe Ester in concentrirtem wässrigen Ammoniak gelöst, welches denselben an sich nicht verändert, so erzeugt überschüssiges salzsaures Hydroxylamin eine starke gelbe Fällung, welche ohne weiteres analysirt, sich erweist als das

Dioxim des Dioxychinonhydrodicarbonsäureäthers,
$C_6(OH)_2(NOH)_2(COOC_2H_5)_2,H_2$.

Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_8$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	45.6	45.1	—	pCt.
H	5.1	5.5	—	»
N	8.8	—	8.5	»

Dieses Chinondioxim bildet ein gelbes Pulver, welches sich in Alkalien und auch in Ammoniak löst, aber nur schlecht umkrystallisiren lässt, und bei 156—157° ohne Zersetzung schmilzt.

Wir würden hiernach also mit gleichem Rechte schliessen: Zufolge der Existenz und der glatten Bildung dieses Dioxims sei der ursprüngliche Ester ein Chinonderivat, zufolge derjenigen der Acetylverbindung ein normales Benzolderivat. Der hierin liegende Widerspruch wird eben nur durch die Annahme zweier verschiedener Modificationen für dieselbe Muttersubstanz gelöst, und zwar verlangt das farbige Chinonoxim ein farbiges Chinon-, der farblose Acetylkörper ein farbloses Benzol-Derivat. Nun ist der freie Ester allerdings nur in einem einzigen Zustande bekannt: in diesem ist er gefärbt und daher Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther; der isomere farblose Tetraoxybenzoldicarbonsäureäther bleibt noch zu entdecken.

Weiterhin gilt dann aber auch für die sehr ähnliche Substanz $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$ (Chinonhydrodicarbonsäureäther und Dioxyterephtalsäureäther) folgendes:

Dieselbe giebt allerdings, wie wir besonders constatirt haben, mit Hydroxylamin unter den obigen Bedingungen, wenn vollständig rein, kein Oxim, womit aber nicht gesagt ist, dass sich ein solches überhaupt nicht erhalten liesse; auch sonst leiten sich die von ihr bekannten Derivate nur von der Form des Dioxyterephtalsäureäthers ab. Dafür existirt sie aber im freien Zustande in zwei Modificationen von genau denjenigen Eigenschaften, wie sie für den vorigen Ester aus denen seines Oxim- und Acetylderivates abgeleitet, aber nicht beobachtet worden sind. Von diesen ist also die farblose Form Hydrochinondicarbonsäureäther, die farbige, bei gewöhnlicher Temperatur allein beständige ist Chinonhydrodicarbonsäureäther.

Genau so, wie die Substanz $C_6H_4O_4(COOC_2H_5)_2$ gegenüber Hydroxylamin als Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther reagirt, verhält sich auch der um 2 Atome Wasserstoff ärmere Ester $C_6H_2O_4(COOC_2H_5)_2$. als Dioxychinondicarbonsäureäther, und nicht als Tetraketohexamethylendicarbonsäureäther. Er giebt nämlich in ammoniakalischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat

Dioxychinondioximdicarbonsäureäther,
$C_6(OH)_2(NOH)_2(COOC_2H_5)_2$,

als ein gelbliches, in Alkohol sehr schwer, in Aether kaum, in heissem Chloroform und Eisessig ziemlich leicht lösliches, aber nie gut kry-

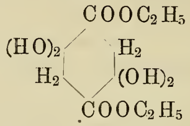
stallisirendes Pulver, welches bei 160° im Gegensatze zum Dioxim des Dioxychinondihydroäthers unter Zersetzung schmilzt.

	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_8$	Gefunden
N	8.9	9.3 pCt.

Zum Schlusse haben wir noch einen eigenthümlichen Körper zu erwähnen, welcher bei der Einwirkung von Brom auf Succinylobernsteinsäureäther zu gleichen Molekülen, also bei der Darstellung des Chinonhydrodicarbonsäureäthers nach Herrmann bisweilen, aber stets nur als untergeordnetes Nebenproduct bemerkt wird. Derselbe erscheint in den Mutterlaugen vom Chinonhydrodicarbonsäureäther in Form gelber Nädelchen und ist demselben bei oberflächlicher Betrachtung sehr ähnlich. Er ist gleichfalls bromfrei, verdankt seine Entstehung auch nicht, wie anfangs vermuthet wurde, einer Verunreinigung des angewandten Succinylobernsteinsäureäthers, bildet sich bei sehr langsamer Bromirung wie es scheint gar nicht, und in relativ grösster Menge, wenn man das Einsaugen der Bromdämpfe durch Eintauchen des vorgelegten Gefässes mit flüssigem Brom in warmes Wasser möglichst beschleunigt. Verschiedene Analysen des constant schmelzenden Productes ergaben im Mittel ca. 48.5 pCt. Kohlenstoff und 5.8 pCt. Wasserstoff, woraus sich eine gut stimmende Formel nicht berechnen lässt. Trotzdem halten wir die Formel $C_{12}H_{18}O_8$ für festgestellt, welche 49.6 pCt. Kohlenstoff und 6.2 pCt. Wasserstoff erfordert.

Der Körper ist nämlich ein

Hydrat des Chinonhydrodicarbonsäureäthers,
$C_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O$, oder vielmehr



und ist somit den Dihydraten der Chinonhydrodicarbonsäure und ihres Dichlorderivates ganz analog constituirt.

Die Richtigkeit dieser Ansicht erblicken wir vor allem in der Thatsache, dass dieser bei 113° schmelzende Körper beim Umkrystallisiren auch im Zustande völliger Reinheit jedesmal zuvor eine kleine Menge des viel schwerer löslichen Chinonhydrodicarbonsäureäthers ausscheidet, und sich in kochender alkoholischer Lösung nach und nach sogar total in diesen erst bei 133° schmelzenden Ester umwandelt.

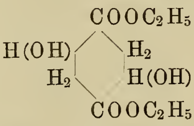
Ferner verhält sich die in Rede stehende Verbindung auch chemisch dem Chinonhydrodicarbonsäureäther sehr ähnlich: sie zeigt dieselbe Fluorescenz und mit Eisenchlorid dieselbe blaugrüne Färbung und giebt, mit concentrirtem Natron übergossen, ein intensiv rothes

Natronsalz. Vor allem ist die durch Verseifung mit kochendem Alkali erzeugte Säure durch die Färbung mit Eisenchlorid und durch alle ihre Fällungen mit Metallsalzen in neutraler Lösung mit Sicherheit mit der Chinonhydrodicarbonsäure identificirt worden. In einem Punkte unterscheidet sich das Hydrat allerdings wesentlich von dem wasserfreien Ester, nämlich hinsichtlich des Verhaltens zu Hydroxylamin. Während das letztere unter den früher angegebenen Bedingungen den normalen Ester in ammoniakalischer Lösung ganz unverändert lässt, fällt aus derselben Lösung des Dihydrates ein gelbes, stickstofffreies Product, welches sich aus heissem Alkohol gut umkrystallisiren lässt, bei 128° schmilzt und durch den Mindergehalt zweier Sauerstoffatome unterschieden, der Formel $C_{12}H_{18}O_6$ entspricht.

Ber. für $C_{12}H_{18}O_6$		Gefunden I.	II.
C	55.8	55.3	55.0 pCt.
H	7.0	7.4	7.0 »

Dasselbe ist

Hydrochinontetrahydrodicarbonsäureäther,

$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ (OH)_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{matrix} \right. , H_4$ = 

und vorläufig das wasserstoffreichste Glied der Reductionsproducte dieser Körpergruppe, welche mit dem noch darzustellenden Hexamethylendicarbonsäureäther schliessen würden.

Diese Untersuchung wird von dem Einen von uns fortgesetzt.

Zürich, im October 1887.

---

579. A. Hantzsch und F. Herrmann: Ueber Desmotropie bei Derivaten des Succinylobernsteinsäureäthers.

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Schon seit geraumer Zeit ist die bemerkenswerthe Thatsache bekannt, dass einzelne chemische Verbindungen gewissermaassen eine Doppelnatur zeigen, indem ihr verschiedenartiges Verhalten bei sonst als typisch geltenden Reactionen verschiedenartige Schlüsse auf ihre Constitution gestattet. Die auf Grund eines solchen verschiedenartigen Verhaltens für ein und denselben Körper aufzustellenden Constitutions-

formeln unterscheiden sich von einander durch die Verschiedenartigkeit der Vertheilung von Wasserstoffatomen innerhalb des Moleküles.

C. Laar[1]) hat in zwei in diesen Berichten erschienenen Abhandlungen eine Zusammenstellung der wichtigsten Verbindungen gegeben, welche das gekennzeichnete Verhalten zeigen, und stellt unter dem Namen der »Tautomerie« eine Hypothese auf, welche dieses Verhalten erklären soll. Es wird angenommen, dass nach dem Principe der wechselnden Bindung innerhalb des Atomcomplexes des »tautomeren« Körpers ein beständiger Platzwechsel der leicht beweglichen Wasserstoffatome stattfinde, so dass die den ableitbaren Constitutionsformeln entsprechenden verschiedenartigen Vertheilungen der Wasserstoffatome nur als Phasen einer intramolecularen Bewegung anzusehen sind. Diese Hypothese erscheint insofern etwas gewagt, als sie den scharfen Unterschied verwischt, den man auf Grund der geläufigen Vorstellungen der Atomtheorie zwischen intramolecularer Bewegung und chemischer Umsetzung zu machen gezwungen ist.

Es sind denn auch andere Meinungen verschiedentlich geäussert worden. Insbesondere vertritt wohl mit A. v. Baeyer[2]) die Mehrzahl der Chemiker die Ansicht, dass die von Laar als Tautomerie bezeichnete Erscheinung vielmehr durch die Annahme, beziehungsweise Existenz von labilen Atomgruppirungen (Pseudoformen) neben den stabilen, d. i. normalen Gleichgewichtslagen zu erklären sei, dass also jedem der von Laar als tautomer bezeichneten Atomcomplexe eine bestimmte Constitution wirklich zukomme.

Für den von Laar gebrauchten Aurdruck »Tautomerie« ist von P. Jacobson[3]) nach V. Meyer das bezeichnendere und gut gebildete Wort »Desmotropie« als Synonym in Vorschlag gebracht worden. Es sei uns gestattet, von jedem dieser beiden Ausdrücke, von jedem aber in verschiedenem Sinne, Gebrauch zu machen. Die eingangs gekennzeichnete Eigenschaft des verschiedenartigen Verhaltens gewisser Verbindungen bei typischen Reactionen möge als »Tautomerie«, und ein Körper, der ein solches Verhalten zeigt, kurzweg als »tautomer« bezeichnet werden. Wie vorher erörtert, beruht die Eigenschaft der Tautomerie auf der Leichtbeweglichkeit von Wasserstoffatomen innerhalb des Moleküles. Zur Bezeichnung für den wirklich eintretenden Bindungswechsel und die dadurch bedingte andere Vertheilung der Wasserstoffatome innerhalb des Moleküles eines tautomeren Körpers sei der Ausdruck »Desmotropie« allein angewandt. Die aus dem verschiedenartigen Verhalten eines tautomeren Atom-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 648; XIX, 730.

[2]) Diese Berichte XVI, 2188.

[3]) Diese Berichte XX, 1732.

complexes zu bestimmenden, also durch verschiedene Vertheilung des Wasserstoffs zu unterscheidenden Anordnungen der Atome innerhalb dieses Moleküles mögen als dessen »desmotrope Zustände« bezeichnet werden.

Die den verschiedenen desmotropen Zuständen entsprechenden Constitutionsformeln verhalten sich zu einander wie die Formeln isomerer Körper. Allein wir halten es eben im Gegensatz zur Isomerie für das charakteristische Merkmal der Desmotropie, dass unter bestimmten physikalischen Bedingungen nur ein einziger der desmotropen Zustände, wenigstens für den festen Aggregatzustand, stabil erscheint. Jedoch wird ein tautomerer Körper unter veränderten äusseren Bedingungen einen anderen desmotropen Zustand annehmen können, welche Veränderung sich durch das Auftreten des betreffenden Körpers in einer anderen, mit verschiedenen physikalischen Merkmalen behafteten Erscheinungsform kundgeben wird. Wir sprechen desshalb folgende Ansicht aus:

Besitzt ein durch sein chemisches Verhalten als tautomer erkannter Körper die Fähigkeit, bei Veränderung der äusseren Bedingungen in verschiedenen, dem festen Aggregatzustande angehörigen Erscheinungsformen, aufzutreten, so sind diese durch ihre physikalischen Merkmale unterschiedenen Erscheinungsformen in directe Beziehung zu bringen zu verschiedenen desmotropen Zuständen, d. h. sie entsprechen den aus dem Verhalten des Körpers ableitbaren Constitutionsformeln, welche sich durch verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome innerhalb des Moleküles des Körpers von einander unterscheiden.

Von weitaus der Mehrzahl der tautomeren Körper ist nur die unter gewöhnlichen Verhältnissen beständige Erscheinungsform bekannt. Es bleibt künftigen Forschungen in dieser Richtung die Möglichkeit vorbehalten, unter Abänderung der äusseren Bedingungen vielleicht bei einer grossen Anzahl tautomerer Körper die Desmotropie nachzuweisen, d. h. neue Erscheinungsformen derselben zu entdecken. Aber auch im Falle solche nicht gefunden werden, so widerstreitet dieser Umstand nicht dem oben aufgestellten Satze, sondern beweist nur, dass bei denjenigen äusseren Bedingungen, welche bei der Beobachtung herrschen, der tautomere Körper nur in einem einzigen der möglichen desmotropen Zustände existenzfähig ist.

Unter den durch ihr chemisches Verhalten als tautomer erkannten Körpern befindet sich der Succinylobernsteinsäureäther und eine grosse Zahl seiner Derivate. Dieselben reagiren bisweilen als Chinone, bisweilen als Hydrochinone, d. h. im Sinne der durch die Atomgruppirungen $CO.CH(COOC_2H_5)$ und $C(OH).C(COOC_2H_5)$ zu unterscheidenden desmotropen Zustände. Wenn wir zu diesen tautomeren

Körpern auch die durch Entziehung von 2 Atomen Wasserstoff aus dem Succinylobernsteinsäureäther entstehende Verbindung

$$C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$$

(Chinondihydrodicarbonsäureäther ⇄ Hydrochinondicarbonsäureäther)

rechnen, deren chemisches Verhalten, soweit es bekannt ist, für die gemachte Annahme Anhaltspunkte nicht gewährt[1]), so lassen wir uns von Ueberlegungen leiten, die an anderen Orten bereits ausgesprochen sind.[2])

Die schönen mikrokrystallinischen Forschungen von O. Lehmann[3]) haben bei einer ganzen Anzahl von tautomeren Derivaten des Succinylobernsteinsäureäthers verschiedenartige Erscheinungsformen kennen gelehrt, welche die charakteristische Eigenthümlichkeit zeigen, durch Veränderung der äusseren Bedingungen in einander überzugehen. Die eine Form ist z. B. nur bei höherer, die andere nur bei gewöhnlicher Temperatur beständig, der erwähnte Uebergang findet bei blossem Temperaturwechsel, ja sogar bei unter besonderen Vorsichtsmaassregeln erfolgter Abkühlung durch blosse Berührung statt.

Wenn ein tautomerer Körper Desmotropie zeigt, d. h. wenn derselbe in verschiedenen Erscheinungsformen besteht, so lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden, welchem der möglichen desmotropen Zustände eine jede Erscheinungsform entspricht. Mit Berücksichtigung eines besonderen Merkmales, welches einem bestimmten der desmotropen Zustände der unten aufgeführten Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers anhaftet, ist es jedoch möglich, für die meisten der betreffenden Verbindungen jede ihrer Erscheinungsformen mit einer bestimmten Constitutionsformel in Einklang zu bringen. Dieser eine desmotrope Zustand ist nämlich durch den Keton- bezw. Chinoncharakter der betreffenden Verbindungen gegeben.

Wie schon Graebe und Liebermann erkannt haben, sind alle in die Gruppe der Chinone gehörenden Körper durch das Merkmal der Körperfarbe ausgezeichnet. Durch das neuerdings von Zincke[4]) entdeckte farbige Tetrabromorthochinon wird diese Regel bestätigt, und gewissermaassen erweitert. Zeigt nun ein als tautomer erkanntes Derivat des Succinylobernsteinsäureäthers Desmotropie und in einer seiner Erscheinungsformen Körperfarbe, so ist wohl der Schluss gerechtfertigt, dass man diese Erscheinungsform mit dem der Sachlage nach möglichen oder sogar erwiesenen Chinoncharakter der Verbindung in Beziehung setzt, besonders da bei Annahme einer anderen

---

[1]) v. Baeyer, diese Berichte XIX, 428.

[2]) Diese Berichte XIX, 2229; XX, 1313; XX, 2796.

[3]) Vergl. unten.

[4]) Diese Berichte XX, 1777.

Constitution die betreffende farbige Modification die einzige Ausnahme von der Farblosigkeit aller gleichartigen Derivate des Benzols darstellen würde.

Auf Grund dieser Entwickelungen geben wir in der folgenden Tabelle I eine Zusammenstellung der hier in Betracht kommenden Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers. Um dieselben in ihren gegenseitigen Beziehungen möglichst klar zu stellen, sind sie in vier den senkrechten Spalten entsprechende Gruppen gebracht. Die Verbindungen jeder einzelnen dieser Gruppen sind als Derivate von Kohlenwasserstoffen aufgefasst, welche zum Theil hypothetischer Natur sind. Wir erklären hiermit ausdrücklich, dass wir von jeder Speculation bezüglich der Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome unter einander absehen und nur die Vertheilung der Atome innerhalb des Moleküles berücksichtigen.

In den horizontalen Reihen befinden sich die den verschiedenen desmotropen Zuständen desselben Körpers entsprechenden Constitutionsformeln. Die in besonderer Erscheinungsform noch nicht beobachteten desmotropen Zustände sind durch Symbole mit gebrochenen Linien dargestellt und die betreffenden Namen in eckige Klammern eingeschlossen.

In der Tabelle II, deren senkrechte Spalten demselben der Tabelle I zu Grunde liegenden Eintheilungsprincipe entsprechen, befinden sich in den horizontalen Reihen diejenigen Derivate, durch welche die Tautomerie des zu Grunde liegenden Atomcomplexes erwiesen wird.

Es sind folgende Abkürzungen gebraucht: Das Symbol X bedeutet die einwerthige Gruppe ($COOC_2H_5$), -p. bedeutet -paradicarbonsäureäther.

Die auf beide Tabellen bezüglichen Literaturnachweise sind durch die unten befindliche Zusammenstellung gegeben [1]).

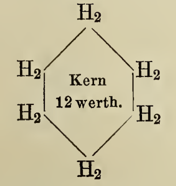
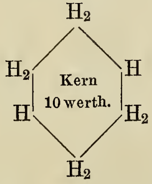
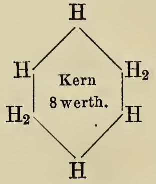
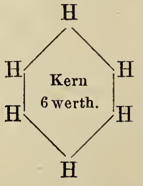
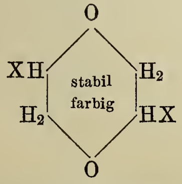
(Siehe die Tabellen auf Seite 2806—2809)

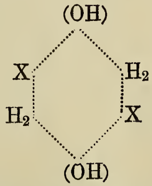
Bei Betrachtung der Tabelle I tritt zunächst der Umstand ohne Weiteres hervor, dass alle den Chinoncharakter tragenden Verbindungen farbig sind, ebenso wie alle dieses Charakters entbehrenden Körper farblos erscheinen.

Bemerkenswerth ist ferner, dass die halogenfreien Atomcomplexe in ihren stabilen Formen den Gruppen mit höherwerthigem Kohlenstoffkern angehören, während umgekehrt die halogenhaltigen Atom-

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. für Krystallogr. X, 3 u. 344; Ann. Phys. Chem. N. F. XXV, 173; Zeitschr. für phys. Chem. I, 22 u. 49; ferner: Diese Berichte XIX, 2229 u. 2235; XIX, 26 u. 2385; XX, 1313 u. 2796.

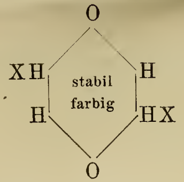
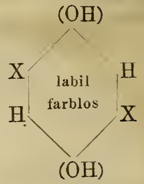
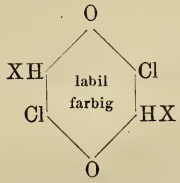
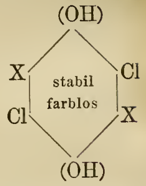
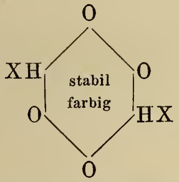
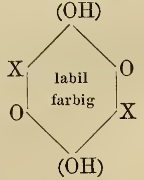
Tabelle I.

<table>
<tr>
<th>Gruppe
des Hexamethylens</th>
<th>Gruppe des
Paradimethintetramethylens</th>
<th>Gruppe des
Paradimethylentetramethins</th>
<th>Gruppe
des Hexamethins</th>
</tr>
<tr>
<td>
</td>
<td>
</td>
<td>
</td>
<td>
</td>
</tr>
<tr>
<td>

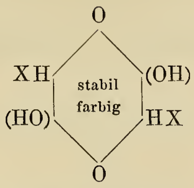
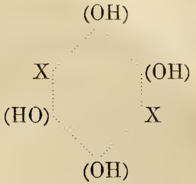
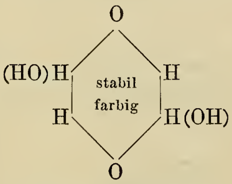
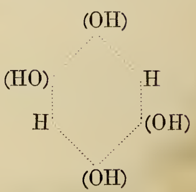
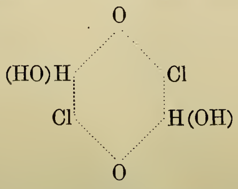
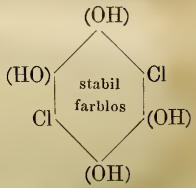
Chinontetrahydrop.[1]
p-Diketohexamethylenp.
Succinylobernsteinsäureäther</td>
<td>—</td>
<td>

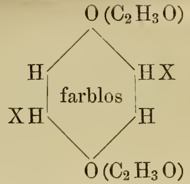
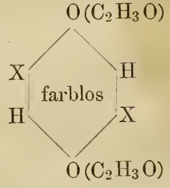
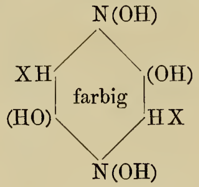
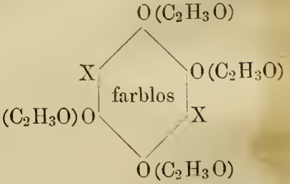
[Hydrochinondihydrop.]</td>
<td>—</td>
</tr>
</table>

[1]) Der Succinylobernsteinsäureäther erscheint in feinen Krystallen fast farblos, doch besitzen compactere Krystalle sowie das durch Kohlensäure aus alkalischer Lösung gefällte Pulver des Körpers deutlich grüne Farbe.

—	 Chinodihydrop.	—	 Hydrochinonp.
—	 Dichlorchinondihydrop.	—	 Dichlorhydrochinonp.
 Tetraketohexamethylenp.[1]	—	 Dioxychinonp.	—

[1]) Da die beiden Modificationen des Atomcomplexes $C_6H_2O_4(COOC_2H_5)_2$ entsprechend dem Chinoncharakter der abzuleitenden Constitutionsformeln farbig sind, so bleibt es ungewiss, welcher der letzteren jede Erscheinungsform entspricht. Wir haben der stabilen, in asymmetrischen Blättchen krystallisirenden Modification von etwas hellerer Farbe die Constitution des Tetraketohexamethylenderivates ertheilt. Vergl. Zeitschr. für physiol. Chemie I, 49.

—	 Dioxychinondihydrop.	—	 [Tetraoxybenzolp.]
—	 *p*-Dioxychinondihydrür	—	 [Tetraoxybenzol]
—	 [*p*-Dichlordioxychinon-dihydrür]	—	 *p*-Dichlortetraoxybenzol Hydrochloranilsäure

Dioxim des Succinylobernsteinsäureäthers[1] Phenylhydrazid des Succinylobernsteinsäureäthers[2]	—	 Diacetylderivat des Succinylobernsteinsäureäthers[3]	—
—	Der Nachweis eines Derivates des Atomcomplexes $C_6H_4O_2X_2$, wodurch dessen Chinoncharakter bethätigt wird, fehlt bis jetzt	—	 Diacetylderivat des Hydrochinonp.[4])
—	 Dioxim des Dioxychinondihydrop.	—	 Tetraacetylderivat des Tetraoxybenzolp.

[1]) v. Baeyer, diese Berichte XIX.

[2]) L. Knorr, diese Berichte XVI, 2054.

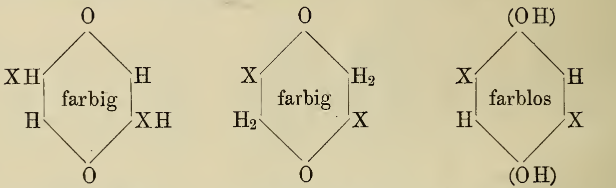
[3]) Wedel, Ann. Chem. Pharm. 219, 86.

[4]) Wedel, Ann. Chem. Pharm. 219, 83.

complexe in ihren stabilen Modificationen zu der Gruppe mit niedrigster Werthigkeit des Kohlenstoffkernes zu rechnen sind [1]).

Die der zweiten Gruppe angehörigen Constitutionsformeln lassen zwei Möglichkeiten der Vertheilung der Wasserstoffatome innerhalb des Moleküles zu. Wie O. Lehmann gefunden hat, tritt in der That einer der hierher gehörigen Körper, nämlich $C_6O_2H_4(COOC_2H_5)_2$ ausser in den in der Tabelle erwähnten noch in einer dritten und zwar farbigen, labilen, asymmetrischen Modification auf. Nach dem oben angeführten Satze muss auch diese Erscheinungsform einem bestimmten desmotropen Zustande entsprechen. Die Körperfarbe lässt auf den Chinoncharakter desselben schliessen, und wir stehen nicht an, diese Modification mit dem dritten der Theorie nach möglichen desmotropen Zustande in Beziehung zu bringen. Entsprechend dem Chinoncharakter der beiden unten angeführten Formeln sind zwei Erscheinungsformen farbig, und es kommt das charakteristische Bestimmungsmerkmal in Wegfall. Es möge jedoch die Vermuthung ausgesprochen werden, dass diejenige Vertheilung der Wasserstoffatome, bei welcher diese in möglichster Nachbarschaft zu der stark negativen Gruppe $COOC_2H_5$ stehen, der stabilen Erscheinungsform des Körpers entspreche.

Für den Atomcomplex $C_6O_2H_4(COOC_2H_5)_2$ sind also die drei möglichen desmotropen Zustände durch drei physikalisch verschiedene Erscheinungsformen charakterisirt:



stabil, rhombisch — labil, asymmetrisch — labil, asymmetrisch

Chinondihydro-paradicarbonsäureäther — Hydrochinon-paradicarbonsäureäther

Zum Schlusse sei noch einer ganz eigenthümlichen Eigenschaft der vier den beiden ersten Gruppen angehörenden halogenfreien Carbonsäureäther gedacht. Dieselben bilden mit einander Mischkrystalle [2]). Es scheint dieses Verhalten mit dem Chinoncharakter dieser Substanzen zusammenzuhängen, da O. Lehmann nachgewiesen hat, dass der labile, farblose Hydrochinonparadicarbonsäureäther mit dem Succinylobernsteinsäureäther Mischkrystalle zu bilden nicht im Stande ist.

Im Vorstehenden haben wir eine möglichst klare Zusammenfassung unserer theilweise schon früher ausgesprochenen Ansichten zu geben

---

[1]) Diese Berichte XX, 1313 u. 2796.

[2]) Diese Berichte XIX, 2235 und Zeitschr. für phys. Chem. I, 22 u. 49.

versucht, um in Zukunft Missverständnissen vorzubeugen. Auf einem solchen Missverständnisse beruht wohl auch die Aeusserung von Heymann und Königs[1]), dass die Bildung der »Dioxyterephtalsäure« aus dem Phosphorsäureäther des Thymohydrochinons ihrer Auffassung als Diketokörper widerspreche, da für den Eintritt einer Umlagerung hinreichende Gründe kaum vorhanden seien.

Zürich und Würzburg, im October 1887.

---

580. W. Marckwald: Zur Kenntniss der Furfuranverbindungen.

(Eingegangen am 24. October; theilweise vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Um die Constitution der Furfurangruppe aufzuklären, hatte Baeyer[2]) mit Hülfe der Perkin'schen Reaction zur Synthese ungesättigter Säuren aus Aldehyden, Natriumsalzen und Anhydriden der Fettsäuren, die Furfurakrylsäure $C_4H_3O_3 . CH : CH . COOH$ aus Furfurol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt und durch Reduction derselben mittelst Natriumamalgam die Furfurpropionsäure $C_4H_3O . CH_2 . CH_2 COOH$ erhalten. Bei der Oxydation der letzten Verbindung mittelst Bromwasser und Behandlung des Productes mit Silberoxyd resultirte eine zweibasische Säure $C_7H_8O_5$, die Furonsäure[3]) genannt wurde und bei der Reduction eine Säure $C_7H_{10}O_5$, Hydrofuronsäure[4]) genannt, lieferte. Da das Verfahren, durch das es so gelungen war, den Furfurankern zu lösen, die Möglichkeit sehr radikaler Veränderungen in dem Moleküle der bezeichneten Verbindungen nicht ausschliesst, so stellte ich es mir zur Aufgabe, die von Baeyer beabsichtigte Wirkung auf einem Wege zu erreichen, der weitgehende Veränderungen auszuschliessen schien. Bevor ich indess auf diese Versuche eingehe, mögen einige Beobachtungen, die bei näherem Studium des Ausgangsmaterials gemacht wurden, Erwähnung finden.

Die Furfurakrylsäure wurde auf dem von Baeyer angegebenen Wege mit geringen Abänderungen dargestellt. Der genannte Autor erhitzte 1 Theil Furfurol mit 2 Theilen Natriumacetat und 4 Theilen Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang zum Sieden und erhielt

---

[1]) Diese Berichte XX, 2396.
[2]) Diese Berichte X, 357.
[3]) Diese Berichte X, 696.
[4]) Diese Berichte X, 697.

so eine dem angewandten Aldehyd gleiche Menge Furfurakrylsäure, d. h. nahezu 70 pCt. der theoretischen Ausbeute. Ich fand es günstiger, nur die Hälfte an Essigsäureanhydrid anzuwenden. Wurde dann die Masse ca. 11 Stunden im Oelbade auf ca. 150° erhitzt, so wurden trotz der erheblichen Ersparniss an Anhydrid über 80 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Die Furfurakrylsäure ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether, Eisessig und Benzol leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn sehr schwer löslich. Den Schmelzpunkt fand ich übereinstimmend mit Jaffé und Cohn[1]) und abweichend von Baeyer bei 140°. Die Säure ist unzersetzt flüchtig und siedet bei 226°, beginnt aber schon bei 100° stark zu sublimiren.

Mit den Alkalimetallen und Calcium bildet sie leicht lösliche, mit Baryum und den meisten Schwermetallen schwer lösliche Salze. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt sie, wie zu erwarten, glatt in Essigsäure und Brenzschleimsäure.

Versuche, an die ungesättigten Kohlenstoffatome der Seitenkette Halogene oder Halogenwasserstoffsäuren anzulagern, die in mannigfecher Weise angestellt wurden, schlugen durchgängig fehl, da stets, wohl dadurch, dass der Furfurankern mit angegriffen wurde, zur Untersuchung ungeeignete Producte erhalten wurden.

Die aus dieser Säure durch Reduction mit Natriumamalgam erhaltene Furfurpropionsäure schmolz, den Angaben Baeyer's entsprechend, bei 51°. Auch diese Säure destillirt bei 229° völlig unzersetzt. Ihre Salze, sowie ihr Verhalten Lösungsmitteln gegenüber ähneln denen der ungesättigten Säure.

In der Absicht, daraus nach der von Hofmann entdeckten Reaction ein Amin zu gewinnen, wurde das Amid dieser Säure dargestellt. Man erhält dasselbe, abweichend von dem Amid der Brenzschleimsäure, durch mehrstündiges Erhitzen des trockenen Ammoniumsalzes — durch Einleiten von Ammoniakgas in die geschmolzene Säure bereitet — im geschlossenen Rohre auf 220°. Das Reactionsproduct wird mit Benzol mehrmals ausgekocht und das Amid aus der Benzollösung durch Ligroïn gefällt, wobei es sich in weissen Nadeln abscheidet, die bei 98° schmelzen und bei 270° fast unzersetzt destilliren.

Die Analyse ergab:

	Ber für $C_7H_9O_2N$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	60.43	60.21	—	pCt.
H	6.47	6.68	—	»
N	10.07	—	10.21	»
O	23.03	—	—	»

[1]) Diese Berichte XX, 2316.

Das Furfurpropionsäureamid ist in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol ziemlich leicht, in Ligroïn gar nicht löslich. Es verbindet sich mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd zu einer aus Alkohol krystallisirenden Verbindung. Ein Versuch, aus dem Amide durch Einwirkung von Brom und Kalilauge das Amin $C_4H_3OCH_2CH_2NH_2$ zu gewinnen, scheiterte daran, dass auch in diesem Falle das Brom alsbald den Furfurankern angriff, doch sollen diese Versuche unter Anwendung des neuerdings von Hoogewerff und van Dorp[1]) empfohlenen Verfahrens wiederholt werden.

Um nunmehr auf die oben erwähnten Versuche zur Oeffnung des Furfurankerns zurückzukommen, so suchte ich dieses Ziel durch Wasseraddition zu erreichen. Digestion der Furfurakrylsäure mit Wasser, sowie mit Salzsäure unter mannigfachen Bedingungen lieferte keine zur Untersuchung einladenden Producte. Dagegen führte die Einwirkung von Salzsäuregas auf eine alkoholische Lösung der Furfurakrylsäure zu einem erwünschten Resultate.

1 Theil Furfurakrylsäure wurde mit $3^1/_2$ Theilen 95 procentigem Alkohol übergossen und Salzsäuregas ohne abzukühlen eingeleitet. Sobald die Flüssigkeit, die sich stark erwärmt und gegen Ende der Reaction eine grüne, trübe Lösung bildet, keine Salzsäure mehr absorbirt, wird sie unter fortgesetztem Einleiten des Gases ca. 20 Minuten auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und alsdann unter Abkühlung nochmals Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Das so gewonnene Product lässt man einige Stunden stehen und verjagt dann Salzsäure und Alkohol auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt eine dunkle Flüssigkeit, die mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, von der wässrigen Lösung abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wird. Fast die ganze Flüssigkeit destillirt zwischen 282^0 und 286^0 als ein schwach gelblich gefärbtes Oel über, dass bei wiederholter Destillation fast constant bei 286^0 übergeht.

Erhitzt man diese Flüssigkeit, die unten näher beschrieben werden soll, mit alkoholischer Kalilösung, so erstarrt die ganze Masse unter heftiger Reaction zu einem Krystallbrei, der sich nach dem Waschen mit Alkohol und Aether als das fast reine Kalisalz einer neuen Säure erwies, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer, in Benzol und Ligroïn gar nicht löslich ist. Die Eigenschaft derselben, ein unlösliches Kupfer- und Silbersalz zu bilden, lässt sich bequem zur Reindarstellung der Säure benutzen, indem man ersteres mit Wasser übergossen durch Schwefelwasserstoff, letzteres mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. In beiden Fällen liefert die wässrige Lösung nach dem Abfiltriren des Niederschlages beim Verdunsten farblose Krystalle, die

[1]) Diese Berichte XX, Ref. 470.

sich in dünnen, grossen, durchsichtigen Blättern absetzen. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_7H_{19}O_5$	Gefunden I.	II.	III	
C	48.27	47.92	47.47	47.70	pCt.
H	5.75	5.94	5.90	6.13	»
O	45.95	—	—	–	»

Leichter, wenn auch nicht völlig rein, erhält man die Säure, wenn man das Oel mit concentrirter wässriger Salzsäure wenige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und alsdann die Flüssigkeit verdunstet.

Die Verbindung, die einen stark sauern Geschmack besitzt, schmilzt bei 138° im Kapillarröhrchen im Schwefelsäurebade. Im offenen Gefässe längere Zeit auf ca. 110° erhitzt, schmilzt sie ebenfalls unter theilweiser Zersetzung.

Bei der Destillation liefert sie neben Wasser ölige Zersetzungsproducte von theils sauerm, theils neutralem Charakter. Die Salze der Alkalien, des Calciums, Zinks sind leicht löslich, das Baryumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen Blättchen, das Kupfersalz scheidet sich beim Versetzen der Lösung eines Alkalisalzes der Säure mit Kupfersulfatlösung langsam, schneller beim Kochen in dunkelgrünen mikroskopischen Krystallen aus. Das Silbersalz bildet einen weissen, amorphen, im Licht und im siedenden Wasser beständigen Niederschlag, doch lässt es sich in mikroskopischen Krystallen erhalten, wenn man eine ganz verdünnte, siedend heisse Lösung eines Alkalisalzes der Säure mit einer ebensolchen Lösung von Silbernitrat versetzt. Die Flüssigkeit bleibt dann einen Moment klar, während sich alsbald das Silbersalz in kleinen weissen Nädelchen abscheidet und sogleich zu Boden setzt. Das so bereitete Salz wurde analysirt. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_7H_8O_5Ag_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
Ag	55.67	56.10	55.70	55.80	—	—	pCt.
C	21.65	—	—	—	21.32	21.10	»
H	2.06	—	—	—	2.31	2.09	»
O	20.62	—	—	—	—	—	»

Das oben erwähnte Oel, welches beim Verseifen die Säure geliefert hatte, erwies sich durch die Analyse als der Diäthyläther derselben.

Dieselbe ergab:

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_5$	Gefunden I.	II.	
C	57.39	57.10	56.95	pCt.
H	7.83	7.94	7.79	»
O	34.78	—	—	»

Dieser Aether destillirt, wie schon oben erwähnt, bei 286° (uncorr.). Er ist schwerer als Wasser und darin unlöslich, mit Alkohol und Aether mischt er sich in jedem Verhältnisse. Er besitzt einen angenehmen, gewürzartigen Geruch und sehr bitteren Geschmack. Aus der freien Säure bildet er sich sehr leicht schon beim kurzen Kochen mit Alkohol in reichlicher Menge.

Was die Constitution der neuen Säure anbetrifft, so geht aus dem bisher angeführten hervor, dass eine Dicarbonsäure vorliegt, deren Bildung sich aus der Furfuracrylsäure durch Aufnahme von zwei Molekülen Wasser vollzieht.

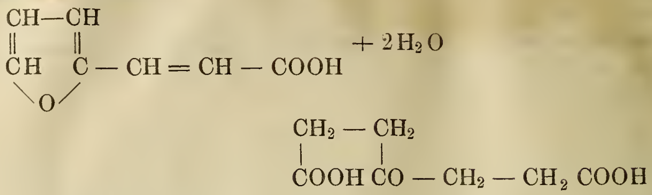
Die Bildung des Aethers erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_6O_3 + 2C_2H_6O = C_{11}H_{18}O_5 .$$

Es galt nun zunächst die Natur des fünften Sauerstoffatomes festzustellen. Da der Aether weder mit Acetylchlorid noch auch mit Phosphortrichlorid selbst in der Hitze reagirte, so war das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Verbindung ausgeschlossen. Ebensowenig konnte dieselbe eine Adehydgruppe enthalten, da sie weder ammoniakalische Silberlösung reducirte noch durch Reductionsmittel angegriffen wurde. Wohl aber ist das fünfte Sauerstoffatom in Form einer Ketongruppe in der Verbindung enthalten, wofür folgender Versuch entscheidend war. Aequimoleculare Mengen des Aethers und Phenylhydrazin wurden mit einander vermischt. Die Flüssigkeit erwärmt sich schwach und wird von bei der Reaction gebildetem Wasser trübe. Wurde die Masse hierauf noch zur Vollendung der Reaction ein wenig erhitzt, so erstarrte sie nach dem Erkalten beim Reiben mit einem Glasstabe zu einem harten Krystallkuchen. Das gebildete Condensationsproduct, das in Wasser unlöslich, in Alkokol, Aether, Benzol und Ligroïn leicht löslich ist, wurde in wenig siedendem Alkohol gelöst, aus dem es sich beim Erkalten in langen, dicken, weissen Prismen abschied, die bei 66° schmolzen. Da sich diese Krystalle beim Trocknen im Exiccator über Schwefelsäure erst gelb, dann innerhalb weniger Stunden tief purpurroth färben, um bald in ein schmieriges Oel überzugehen, so wurden bei der Analyse bisher keine genau stimmenden Zahlen erhalten, obwohl dieselben keinen Zweifel lassen, dass das erwartete Condensationsproduct $C_{11}H_{18}O_4N . N . H . C_6H_5$ vorlag. Ich hoffe durch Beobachtung besonderer Vorsichtsmassregeln später zu gut stimmenden Analysenresultaten zu gelangen.

Da nunmehr als feststehend betrachtet werden darf, dass die neue Säure $C_7H_{10}O_5$ zwei Carboxyl- und eine Carbonylgruppen enthält, so müssen alle anderen Kohlenstoffatome mit Wasserstoffatomen gesättigt und untereinander einfach gebunden sein, so dass sich die Bildung der

Säure aus der Furfuracrylsäure am einfachsten durch folgendes Bild veranschaulichen lässt:



So wenig Wahrscheinlichkeit eine derartige Reaction für sich hat, so sprechen doch alle Anzeichen für dieselbe. Zunächst wird die Säure von Natriumamalgam nicht reducirt, was die an sich unwahrscheinliche Absättigung der ungesättigten Kohlenstoffatome der Seitenkette ebensowohl bestätigt, wie der Umstand, dass weder der Aether noch die Säure Brom zu addiren vermögen, vielmehr je nach Umständen bald schneller, bald langsamer unter reichlicher Bildung von Bromwasserstoffsäure vollkommene Zersetzung erleiden. Endlich liess sich, als Furfurpropionsäure der analogen Behandlung mit Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung unterworfen wurde, aus dem Reactionsproducte keine ähnliche Verbindung isoliren, da vollkommene Zersetzung stattgefunden hatte.

Eine weitere Bestätigung für die hypothetische Formel der neuen Verbindung bildet das Product ihrer Oxydation. Erwärmt man die Säure mit der zwei- bis dreifachen Menge verdünnter Salpetersäure, so erhält man fast völlig rein und in einer Ausbeute von über 40 pCt. der angewandten Substanz, Bernsteinsäure, welche sowohl durch ihre Eigenschaften, wie durch die Analyse ihres Barytsalzes identificirt wurde.

Die Baryumbestimmung ergab:

	Ber. für $C_4H_4O_4Ba$	Gefunden
Ba	54.15	53.75 pCt.

Ausser diesem Oxydationsproducte konnten neben Kohlensäure nur flüchtige Fettsäuren — Essigsäure oder Propionsäure — bemerkt werden.

Dieselben Substanzen wurden auch beim Schmelzen der neuen Säure mit Kali erhalten.

Es blieb nun noch ein Versuch übrig, dessen Gelingen die vermuthete Constitution der Säure zur Evidenz erwiesen hätte, wenn es nämlich gelungen wäre, dieselbe mittelst Jodwasserstoffsäure zur normalen Pimelinsäure zu reduciren.

Die bisherigen darauf gerichteten Versuche verliefen indessen resultatlos. Wurde die Säure mit einem grossen Ueberschuss bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure ohne Zusatz von Phosphor bei ca. 200° digerirt, so fand sich nach dem Erkalten im Einschlussrohr kein

Druck und es konnte der grösste Theil der Säure unverändert wiedergewonnen werden. Wurde dagegen eine geringe Menge rothen Phosphors mit eingeschlossen, so wurden die Röhren, selbst wenn sie sorgfältig von Luft befreit waren, nach dem Erkalten beim Oeffnen vor dem Gebläse jedesmal zerschmettert. Gleichwohl sollen diesbezügliche Versuche fortgesetzt werden und hoffe ich, demnächst von dem Erfolge derselben, sowie von den Resultaten weiteren Studiums der vorbeschriebenen Verbindungen Mittheilung machen zu können.

Schliesslich will ich zur Beurtheilung der Glätte, mit der die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf die Furfuracrylsäure sich vollzieht, noch bemerken, dass die Ausbeute an reinem Aether der neuen Säure bis über 80 pCt. vom Gewichte der angewandten Furfuracrylsäure beträgt, und dass ausserdem noch 15—18 pCt. dieses Gewichtes an freier Säure aus der wässrigen Sodalösung, mit welcher der Aether nach Beendigung der Reaction geschüttelt wird, gewonnen werden können, so dass sich nebenher nur ganz geringe Menge schmieriger Zersetzungsproducte bilden. Auch bedarf es der Erwähnung, dass die neue Säure mit keiner der bisher erhaltenen Isomeren identisch ist, und sich besonders auch von der oben erwähnten Hydrofuronsäure Baeyer's sowohl durch ihren um 26° höher liegenden Schmelzpunkt, wie durch die Unlöslichkeit ihres Silbersalzes unterscheidet.

Wittenberge, den 15. October 1887.

---

581. W. Marckwald: Notiz über die Trithioacetaldehyde.

(Eingegangen am 24. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell)

In einer früheren Mittheilung[1]) hatte ich erwähnt, dass es mir gelungen sei, den von mir aus dem rhodanwasserstoffsauren Thialdin gewonnenen γ-Trithioaldehyd mitelst concentrirter Schwefelsäure in die entsprechende β-Verbindung, analog dem α-Trithioaldehyd, überzuführen. Ich habe diese Umwandlung jetzt auf einem andern Wege erreicht. Wird der γ-Trithioaldehyd in etwa der vierfachen Menge Jodäthyl gelöst in fest verschlossenem Gefäss einige Wochen stehen gelassen, so erstarrt mit einem Male die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der, wie der Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften lehrten, aus reinem β-Trithioaldehyd bestand. Da sich während des wochenlangen Stehens der Lösung diese durch Spuren von Jod aus

[1]) Diese Berichte XIX, 1828.

dem Aethyljodid roth gefärbt hatte, so wurde die eigenthümliche Umwandlung anfangs dem freien Jod zugeschrieben. Indessen zeigte sich eine ätherische Lösung des γ-Trithioaldehydes, die mit einer geringen Menge Jod versetzt war, noch nach monatelangem Stehen unverändert, so dass die vorerwähnte Reaction nur durch das Aethyljodid bewirkt sein kann.

Um also an dieser Stelle die eigenartigen Isomerieverhältnisse der drei Trithioaldehyde nochmals zusammenzufassen, so bildet der Monothioacetaldehyd mit concentrirter Salzsäure die γ-Verbindung, mit concentrirter Schwefelsäure die β-Verbindung, der α-Trithioaldehyd mit concentrirter Schwefelsäure sowie mit Acetylchlorid die β-Verbindung, und endlich der γ-Trithioaldehyd mit Aethyljodid ebenfalls die β-Verbindung.

Wittenberge, den 15. October 1887.

---

582. A. Stroman: Ueber krystallisirtes Quecksilberjodür und Quecksilberbromür.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Naumann unternahm ich die Untersuchung der Einwirkung von Jod und Brom auf Quecksilbersalze. Die nachstehend mitgetheilten ersten Ergebnisse wurden bei der Anwendung von Mercuronitratlösung erhalten, wobei sich krystallisirtes Quecksiberjodür und Quecksilberbromür bildeten, die physikalisch, krystallographisch und chemisch einander ausserordentlich ähnlich sind.

Unter veränderten Bedingungen bilden sich bei der Einwirkung von Brom auf Mercuro- und auf Mercurinitratlösung bromhaltige Salze, die in spiessigen Krystallen anschiessen. Ihre nähere Untersuchung sowie entsprechende Versuche mit Chlor bleiben vorbehalten.

I. Quecksilberjodür.

Erhitzt man eine gesättigte schwach salpetersaure und möglichst oxydfreie Lösung von Mercuronitrat mit überschüssigem Jod bis zum Sieden, so bedeckt sich letzteres mit einem gelben Pulver, das zum Theil gelöst wird. Die überstehende klare Flüssigkeit scheidet nach vorsichtigem Abgiessen in eine vorgewärmte Schale beim Erkalten im Dunkeln gelbe, diamantglänzende, durchscheinende Blättchen aus. Aenderung der Concentration der

Mercuronitratlösung, grössere Mengen von freier Säure oder von Oxydsalz beeinträchtigen oder verhindern die Bildung der Verbindung. Die Krystalle wurden bei möglichstem Lichtabschlusse auf das Filter gebracht, zuerst mit salpetersäurehaltigem und dann mit reinem kaltem Wasser gewaschen und im Dunkeln auf wiederholt erneuertem Fliesspapier bei Zimmertemperatur getrocknet. In feuchtem Zustande werden dieselben schon durch zerstreutes Licht allmählich dunkler, im unmittelbaren Sonnenlichte wird auch das trockene Salz schwarz.

Die Krystalle erscheinen bei schwacher Vergrösserung als tetragonale Blättchen und bestehen nach den Ergebnissen der nachher beschriebenen Analyse aus Quecksilberjodür.

Versetzt man die gesättigte Mercuronitratlösung in der Kälte vorsichtig mit einer mässig concentrirten Lösung von Jod in Alkohol und schüttelt um, so fallen fast augenblicklich dieselben gelben Krystalle in kleineren Flittern aus; bei raschem Zusetzen der Jodlösung entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, der nach der Analyse ebenfalls reines Quecksilberjodür darstellt.

Die Umsetzung findet sowohl bei der Anwendung von festem Jod als auch von alkoholischer Jodlösung im Wesentlichen nach der Gleichung statt:

$$2\,Hg_2(NO_3)_2 + J_2 = Hg_2J_2 + 2\,Hg(NO_3)_2.$$

Ein quantitativer Beweis hierfür, wie er für die Umsetzung des Broms mit Mercuronitrat erbracht wurde (siehe unten Quecksilberbromür), war hier nicht möglich, da ein Theil des gefällten Quecksilberjodürs durch das bei der Umsetzung entstehende Mercurinitrat in Jodid übergeführt und gelöst wird.

Beim Erhitzen erleidet das krystallisirte Quecksilberjodür den umgekehrten Farbenwechsel wie das Quecksilberjodid; die gelbe Farbe geht in roth über. Yvon[1] beobachtete diese Erscheinung an Quecksilberjodür-Krystallen, die er durch Erhitzen abgewogener Mengen von Quecksilber und Jod als Sublimat erhielt. Während er jedoch für den Beginn der Rothfärbung die Temperatur von 70° angiebt, beobachtete ich bei zahlreichen Versuchen einen ganz allmählichen Uebergang von hellgelb in dunkelgelb, orange und granatroth, ohne dass für das Auftreten der verschiedenen Farben bestimmte Temperaturen angegeben werden könnten. Lässt man erkalten, so treten die Farben in umgekehrter Reihenfolge wieder auf. Bei 100° war die Substanz stets noch rein gelb. In Betreff der Sublimationstemperatur weichen meine Beobachtungen ebenfalls von denjenigen Yvon's ab. Bei ganz allmählichem Steigern der Temperatur begann die Sublimation stets zwischen 110 und 120°, während Yvon 190° angiebt. Und zwar verhalten sich das krystallisirte wie

[1] Compt. rend. 1873, 76, 1607.

das durch alkoholische Jodlösung flockig gefällte Quecksilberjodür in Bezug auf Sublimation und Farbenwechsel völlig gleich; auch das durch Jodkaliumlösung gefällte Quecksilberjodür, das ebenfalls rein gelb gefärbt ist, wie aus späteren Ausführungen hervorgeht, zeigt das gleiche Verhalten. In Uebereinstimmung mit Yvon beobachtete ich ein Schmelzen des Quecksilberjodürs bei 290°; doch kann diese Temperatur nicht als Schmelzpunkt bezeichnet werden, da die Substanz nicht unzersetzt schmilzt. Ein Versuch, Quecksilberjodür nach der Vorschrift von Yvon darzustellen, um das Verhalten beim Erhitzen zu prüfen, lieferte ein zu vergleichenden Untersuchungen ungeeignetes, unreines Product.

Zur Jodbestimmung wurde das Salz mit Zinkstaub (Zink in Stücken erwies sich als ungeeignet) und heissem Wasser zersetzt, und aus dem gebildeten Jodzink im Filtrate durch Silbernitrat Jodsilber gefällt. Der chlorhaltige Zinkstaub wurde vor dem Gebrauche durch Dekantiren mit heissem Wasser gereinigt. Die Ergebnisse sind sehr genau.

Behufs der Quecksilberbestimmung wurde das Salz mit heisser Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42 zersetzt, wobei Joddämpfe entweichen, stark mit Wasser verdünnt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Quecksilbersulfid gefällt. In Folge des für die Lösung des Quecksilberjodürs unerlässlichen Ueberschusses von starker Salpetersäure scheidet sich hierbei Schwefel in reichlicher Menge aus. Um denselben zu entfernen, verfährt man zweckmässig in folgender Weise: Man versetzt nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff mit wenig Sodalösung und erwärmt gelinde im Wasserbade. Durch die aufsteigenden Gasbläschen werden die am oberen Rande der Lösung haftenden Quecksilbersulfidtheilchen abgelöst und sinken zu Boden. Die nach 12stündigem Stehen völlig klare überstehende Flüssigkeit wird möglichst vollständig auf das Filter gegossen und dieses mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach vorsichtigem Neutralisiren des Restes mit Sodalösung erwärmt man den Niederschlag mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron, bringt ihn dann auf das Filter und wäscht mit warmem Wasser aus. Man vermeidet auf diese Weise das Abspritzen des Niederschlages vom Filter, wobei leicht etwas verloren werden kann, und wobei ausserdem ein Theil des Niederschlags, namentlich beigemengter fein vertheilter Schwefel, am Filter haften bleibt.

Es wurden folgende Zahlen gefunden:

Jodbestimmung.

Angewandt	Gefunden	Ber. für Hg_2J_2
I. 0.3151 g (krystallisirt)	38.46	38.74 pCt.
II. 0.9746 g (durch alkoh. Jodlösung flockig gefällt)	38.65	— »

Quecksilberbestimmung.

Angewandt		Gefunden	Ber. für Hg_2J_2
I.	0.5153 g (krystallisirt)	63.24	61.26 pCt.
II.	0.6308 g »	61.32	— »

Gegen Säuren und Lösungsmittel verhält sich das krystallisirte Quecksilberjodür wie das durch Jodkalium gefällte [1]).

Ammoniak und ätzende Alkalien färben das Quecksilberjodür grünlich, beim Erhitzen schwarz unter Bildung der betreffenden Alkalijodide. Der schwarze Rückstand, der das gesammte Quecksilber enthält, löst sich theilweise in heisser Salzsäure, wobei Quecksilberkügelchen zurückbleiben. Jodkalium färbt ebenfalls in der Kälte grün, beim Erwärmen schwarz.

Hierauf scheint auch die von mir als irrig erkannte Angabe zu beruhen, dass das durch Jodkalium gefällte Quecksilberjodür eine grüne Farbe habe. Dies ist für reines Quecksilberjodür nicht der Fall. Versetzt man eine Mercuronitratlösung mit Jodkaliumlösung, so wird das eben gebildete Jodür durch weiteres Jodkalium zersetzt und grün gefärbt. Löst man dagegen Jodkalium in wenig Wasser und fügt rasch überschüssige, verdünnte Mercuronitratlösung hinzu, so dass beide sich sofort mischen, so erhält man einen gelben Niederschlag, der aus reinem Quecksilberjodür besteht, wie aus den unten angeführten Jodbestimmungen hervorgeht. Bei der anderen seither bekannten Darstellung des Quecksilberjodürs, die im Zusammenreiben molecularer Mengen von Jod und Quecksilber besteht, wird wie beim Versetzen einer Mercurosalzlösung mit Jodkaliumlösung ein unreines Product erhalten, das hier durch den Einfluss des Lichtes zersetzt und ebenfalls grün gefärbt ist. Dieses merkwürdige Zusammentreffen war besonders dazu angethan, die grüne Farbe als die dem Quecksilberjodür eigenthümliche erscheinen zu lassen, statt der wahren gelben.

Zu einer der beiden Jodbestimmungen in dem durch Jodkalium gelb gefällten Quecksilberjodür wurde Magnesiumpulver angewandt, das ebenso wirkt wie Zinkstaub, und wie dieser vor dem Gebrauche durch Decantiren mit warmem Wasser gereinigt werden muss:

Jodbestimmung.

I. Mit Zinkstaub zersetzt.

Angewandt	Gefunden	Ber. für Hg_2J_2
0.8852 g	38.57	38.74 pCt.

II. Mit Magnesiumpulver zersetzt.

Angewandt	Gefunden	Ber. für Hg_2J_2
0.8995 g	38.42	38.74 pCt.

[1]) Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie; Bd. III, 769, 770.

Meine Vermuthung, dass auch der durch Jodkalium gelb gefällte Niederschlag von Quecksilberjodür sich in heisser Mercuronitratlösung lösen, und beim Erkalten das oben beschriebene krystallisirte Salz liefern würde, wurde durch die Beobachtung bestätigt, indem ich hierbei die gleichen tetragonalen Blättchen erhielt.

Das gefällte gelbe Quecksilberjodür ist noch empfindlicher gegen Licht als das krystallisirte, es wird auch im zerstreuten Lichte in kurzer Zeit schwarz.

II. Quecksilberbromür.

Schüttelt man Mercuronitratlösung mit Brom, so bildet sich ein ähnlicher Niederschlag wie bei der Einwirkung von Bromkalium auf Mercurosalzlösungen. Derselbe erweist sich unter dem Mikroskope als ein Conglomerat kleiner tetragonaler Blättchen mit abgestumpften Ecken. Der Niederschlag wird von dem überschüssigen Brom mit der Flüssigkeit abgegossen und mit dem 2—3fachen Volum der Mercuronitratlösung erhitzt, wobei er sich ganz oder theilweise löst. Man filtrirt in eine vorgewärmte Schale und lässt erkalten. Dabei scheiden sich im Filtrate grössere rein weisse, perlmutterglänzende Blättchen aus von derselben Form wie die des ersten Niederschlags. Nach den Ergebnissen der Analyse sind dieselben reines Quecksilberbromür. Die Bildung desselben ist in geringerem Maasse als diejenige des Quecksilberjodürs von Concentration, Säure- und Oxydgehalt der Mercuronitratlösung abhängig, und man erhält grössere Ausbeute. Alkoholische Bromlösung sowie Bromwasser fällen ebenfalls Bromür, letzteres bei vorsichtigem Zusetzen in Form kleiner Krystallflitter. Die Krystalle wurden auf das Filter gebracht und getrocknet wie die Quecksilberjodürkrystalle. Sie sind weniger lichtempfindlich als letztere, werden aber im unmittelbaren Sonnenlichte ebenfalls, wenigstens theilweise, zersetzt.

Die Umsetzung des Broms mit Mercuronitrat findet nach der Gleichung statt:

$$2\,Hg_2(NO_3)_2 + Br_2 = Hg_2Br_2 + 2\,Hg(NO_3)_2.$$

Zur Feststellung derselben wurde eine oxydfreie Mercuronitratlösung mit wenig Bromwasser versetzt, das gebildete Quecksilberbromür auf gewogenem Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Im Filtrate wurde das überschüssige Mercurosalz mit verdünnter Salzsäure abgeschieden als Quecksilberchlorür und nach abermaligem Filtriren das Mercurinitrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Quecksilbersulfid gefällt und wie oben bestimmt.

Analyse:

Hg_2Br_2	HgS (gefunden)	HgS (berechnet)
0.5180	0.4148	0.4292 g

Im Schmelzröhrchen sublimirt das krystallisirte Quecksilberbromür zwischen 340 und 350° selbst bei raschem Erhitzen unzersetzt. Die Temperatur von 340° wurde mit dem Thermometer, die von 500° mit Benutzung des Schmelzpunktes von Bleichlorid (501°) bestimmt. Das Sublimat bestand ebenfalls aus kleinen Blättchen.

Die Brombestimmungen wurden in entsprechender Weise ausgeführt wie die Jodbestimmungen.

Zur Quecksilberbestimmung wurde das Salz mit wenig Natronlauge zersetzt, in heisser Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42 gelöst und im übrigen wie bei Quecksilberjodür verfahren.

Es wurden folgende Zahlen gefunden:

Brombestimmung.

	Angewandt	Gefunden	Ber. für Hg_2Br_2
I.	0.7326 g	28.53 pCt.	28.57 pCt.
II.	0.7447 »	28.61 »	

Quecksilberbestimmmung.

	Angewandt	Gefunden	Ber. für Hg_2Br_2
I.	0.6464 g	71.87 pCt.	71.43 pCt.
II.	0.5515 »	70.72 »	

Verdünnte und rauchende heisse Salzsäure schwärzen das krystallisirte Quecksilberbromür und scheiden bei längerem Erhitzen Quecksilberkügelchen ab. Die Lösung enthält Mercurichlorid. Heisse concentrirte Schwefelsäure löst vollständig unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Rauchende Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.42 löst erst bei längerem Erhitzen, Ammoniak und ätzende Alkalien schwärzen die Verbindung unter Bildung der betreffenden Alkalibromide. Der schwarze Rückstand, der das gesammte Quecksilber enthält, wird durch Kochen mit Salzsäure zum Theil gelöst; es hinterbleiben Quecksilberkügelchen. Durch Bromkaliumlösung wird das Bromür erst bei längerem Kochen zersetzt.

Das durch Bromkaliumlösung gefällte Quecksilberbromür löst sich in heisser Mercuronitratlösung zum Theil und krystallisirt beim Erkalten ebenfalls in tetragonalen Blättchen.

583. J. Traube: Ueber das Stalagmometer [1]).
2. Seine Verwendung als Alkoholometer.

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell.)

Die Bestimmung des Alkoholgehalts in spirituösen Flüssigkeiten geschieht bekanntlich fast ausschliesslich vermittelst des specifischen Gewichts. Wie gross nun aber auch der Nutzen sein mag, welchen uns gerade hier jene wichtige physikalische Constante leistet, so sind doch die auf der Feststellung des specifischen Gewichts sich aufbauenden, in der Praxis gebräuchlichen alkoholometrischen Methoden nicht so vollkommen, dass nicht in manchen Fällen etwas besseres erwünscht wäre. Wo es sich zu irgend welchen wissenschaftlichen Zwecken um eine genaue Alkoholbestimmung handelt, da thut freilich das Pyknometer seine guten Dienste. Die Anwendung des Pyknometers ist aber für die grosse Praxis zu umständlich. Hier behilft man sich meist mit den Aräometern, und in der That reichen diese Apparate in der Mehrzahl der Fälle vollkommen aus. Immerhin aber kommt es in der Praxis nicht selten vor, dass ein grösserer Genauigkeitsgrad verlangt wird, als das Aräometer ihn zu geben vermag. In diesem Falle muss die Mohr-Westphal'sche Wage aushelfen. So vorzüglich dieses kleine Instrument nun auch von Jedem bezeichnet werden wird, der häufig in die Lage kommt, es gebrauchen zu müssen, so ist eine allgemeinere Verwendung in der grösseren Praxis auch hier ausgeschlossen, weil seine Handhabung etwas zeitraubend ist und eine grössere Uebung in experimentellen Arbeiten voraussetzt, als die meisten Praktiker sie besitzen, zumal mit der Zeit an den Wagen oft gewisse Uebelstände, wie Einrosten der Schneide etc., eintreten, die leicht zu Fehlern Veranlassung geben können. Vor allem bleibt aber bei der Bestimmung des specifischen Gewichts noch der eine

---

[1]) Bereits nach Einsendung der ersten Arbeit über das Stalagmometer ersah ich aus den Fortschr. d. Phys. 1865, dass von F. Guthrie (Proc. Roy. Soc. Bd. 21: On drops) der Name Stalagmometer bereits als eine Bezeichnung für einen Tropfapparat gewählt worden war, welcher in Folgendem bestand:

Ein Trichter befand sich in einem mit Scala versehenen Reagirgläschen. In dem Trichter ruhte eine Glaskugel, deren obere Hälfte mit Baumwolle umkleidet war. Auf diese Kugel tropfte die betreffende Flüssigkeit herab; der Tropfen bildete sich am unteren Ende der Kugel und wurde gemessen in dem Reagirgläschen. Guthrie verwandte diesen Apparat, um in Flüssigkeitsgemischen, beispielsweise Benzol und Terpentinöl, die relativen Gewichtsmengen der Componenten aus der Tropfengrösse zu bestimmen. Da dieser Apparat vermuthlich keine Anwendung in der Praxis gefunden hat und aus gewissen Gründen auch wohl nicht finden kann, so darf ich wohl den einmal gewählten Namen Stalagmometer für meinen Apparat beibehalten.

Punkt zu berücksichtigen, dass die specifischen Gewichtsdifferenzen bei gleichen Unterschieden der Concentration für höhere Alkoholgehalte erheblich grösser sind, als für geringere, so dass bei niederen Alkoholgehalten die specifische Gewichtsbestimmung weniger brauchbar erscheint, als für höhere Concentrationen.

Nun haben wir in der Capillaritätsconstante eine Grösse, welche nach jener Richtung hin ein gerade umgekehrtes Verhalten zeigt, als das specifische Gewicht, insofern hier bei höheren Alkoholgehalten die Differenzen in den Werthen jener Constante sehr gering, dagegen bei geringeren Concentrationen die Unterschiede so gross werden, dass die Feststellung jener Constante uns eine wenigstens ebenso genaue Bestimmung des Alkoholgehalts ermöglicht, als dies selbst mit dem Pyknometer geschehen würde. Es ist bereits früher von Valson, Musculus wie auch Duclaux hierauf hingewiesen worden; aber dem Umstande, dass jene Forscher nur die gelegentliche Bemerkung machten, ohne genügend brauchbare Apparate zu bezeichnen oder die nöthigen Tabellen zu veröffentlichen, dürfte es zuzuschreiben sein, dass jene Bemerkungen keine Beachtung fanden. Auch ich habe gelegentlich in einer Anmerkung das Capillarimeter als brauchbar zur Alkoholbestimmung bezeichnet, ohne indess zu glauben, dass das Capillarimeter sich für eine weitgehendere Verbreitung eignen würde.

Dagegen leistet das im letzten Heft dieser Berichte beschriebene Stalagmometer so gute Dienste, dass ich dessen Einführung für wissenschaftliche wie auch namentlich gewerbliche Zwecke glaube empfehlen zu sollen. Der Gebrauch des Apparates ist so einfach, und dabei giebt derselbe namentlich für geringere Concentration so genaue Zahlen, dass z. B. bei Concentrationen von 0 bis zu 20 pCt. Alkohol Fehler von $^2/_{10}$ pCt. Alkoholgehalt bei guter Ausführung des Apparates ausgeschlossen sein dürften.

Ich habe mich vorläufig nur der Arbeit unterziehen können, Tabellen auszuarbeiten, welche bei alkoholischen Flüssigkeiten bis zu 10 Gewichtsprocenten Alkohol genaue Tropfenzahlen für 10 bis 30° C. angeben. Sehr wünschenswerth wäre es, dass die Tabellen bis zu 20 pCt. hinauf ergänzt würden.

Will man Flüssigkeiten von 30, 40 und höheren Procenten Alkoholgehalt im Tropfenapparate untersuchen, so ist eine mehrmalige Verdünnung erforderlich. Die hierzu nöthige Pipette nebst Maassgefäss ist genau adjustirt mit dem Apparate bei der Firma C. Gerhardt in Bonn am Rhein zu beziehen. Die Ausführung der Versuche ist demnach sehr einfach.

Man saugt den je nachdem vorher verdünnten oder nicht verdünnten Weingeist mittelst Pumpe oder Mund in den Apparat ein, nachdem man vorher die Flüssigkeit annähernd auf Zimmertemperatur gebracht hat. Eine 2 malige Bestimmung der im Volumen des Ap-

parates enthaltenen Tropfenzahl wird schwerlich Abweichungen von $^2/_{10}$ Tropfen auf 100 ergeben, indem sich $^2/_{10}$ Tropfen noch annähernd abschätzen lässt. Selbst aber bei Concentrationen von 20 pCt. würden $^2/_{10}$ Tropfen erst $^1/_{10}$ pCt. Alkohol entsprechen.

Da in den folgenden auch den Apparaten beigegebenen Tabellen die Tropfenzahl des Wassers für 15° C. = 100 gesetzt wurde, ferner auf jedem Apparate die durch Adjustirung festgestellte Tropfenzahl des Wassers für 15° = a eingravirt ist, so hat man die für einen bestimmten Weingeist gefundene Tropfenzahl nur mit $\frac{100}{a}$ zu multipliciren, und die so berechnete Zahl in den Tabellen nachzuschlagen.

Hierbei kommt der Umstand sehr zu statten, dass geringe Temperaturunterschiede einen nur sehr geringen Unterschied der Tropfengrösse erzeugen.

Die folgenden Tabellen wurden selbstverständlich mit grösster Sorgfalt angefertigt.

Zu den Versuchen dienten 10 verschiedene Concentrationen, welche durch Abwägen hergestellt waren. Es wurden bei verschiedenen Temperaturen gewiss etwa 100 Beobachtungen gemacht, deren jede wiederholt wurde, und mittelst der so beobachteten Werthe die übrigen Zahlen durch Interpolation abgeleitet.

Es darf angenommen werden, dass Fehler von $^2/_{10}$ Tropfen in den Tabellen kaum vorkommen.

(Siehe die Tabellen auf Seite 2827—2828)

Wie aus meiner im letzten Hefte der Berichte veröffentlichten Arbeit hervorgeht, ist die hier besprochene Methode für Rohsprit oder fuselhaltigen Sprit nicht ohne weiteres brauchbar. Da man aber in vielen Fällen den Fuselgehalt des betreffenden Rohsprits ein für allemal bestimmt hat, so kann man die Tabellen auch nach Anbringung einer je nach der Höhe des Fuselgehalts zu fixirenden Correction für Rohsprit benutzen.

Ausdrücklich bemerkt muss hier werden, dass die für die Fuselbestimmung construirten Stalagmometer **nicht** für die Alkoholbestimmung brauchbar sind. Da es wünschenswerth war, die Apparate so zu construiren, dass das Abtropfen unbeschadet der Genauigkeit möglichst schnell erfolgt, so konnten den Apparaten zur Fuselbestimmung etwas grössere Röhrenweite etc. gegeben werden, während für die Alkoholometer (und Acetometer) wegen der erforderlichen Proportionalität der Tropfenvolumina für verschiedene Apparate engere Dimensionen gewählt werden mussten. Doch auch hier wurde im Interesse eines nicht zu langsamen Ausflusses der Normalapparat, mittelst dessen die Tabelle angefertigt wurde, so gewählt, dass die Tropfenvolumina

Tabelle zur Ermittelung des Alkoholgehalts aus der Tropfenzahl.

Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols	Temperaturen in Celsiusgraden. 10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°
0.00	0.00	99.2	99.4	99.5	99.7	99.8	100.0	100.2	100.3	100.4	100.6	100.7	100.9	101.1	101.2	101.4	101.5	101.7	101.9	102.0	102.2	102.4
0.20	0.25	101.0	101.2	101.3	101.5	101.6	101.8	102.0	102.1	102.3	102.4	102.6	102.8	102.9	103.1	103.3	103.4	103.6	103.8	103.9	104.1	104.3
0.40	0.50	102.5	102.7	102.9	103.0	103.2	103.4	103.6	103.7	103.9	104.0	104.2	104.4	104.5	104.7	104.9	105.1	105.3	105.5	105.6	105.8	106.0
0.60	0.75	104.0	104.2	104.4	104.5	104.7	104.9	105.1	105.2	105.4	105.5	105.7	105.9	106.0	106.2	106.4	106.6	106.8	107.0	107.1	107.3	107.5
0.80	1.00	105.4	105.6	105.7	105.9	106.1	106.3	106.5	106.6	106.8	106.9	107.1	107.3	107.4	107.6	107.8	108.0	108.2	108.4	108.6	108.8	109.0
1.00	1.25	106.8	107.0	107.2	107.3	107.5	107.7	107.9	108.0	108.2	108.3	108.5	108.7	108.8	109.0	109.2	109.4	109.6	109.8	110.0	110.2	110.4
1.20	1.50	108.2	108.4	108.6	108.7	108.9	109.1	109.3	109.4	109.6	109.7	109.9	110.1	110.2	110.4	110.6	110.8	111.0	111.2	111.4	111.6	111.8
1.40	1.75	109.5	109.7	109.9	110.0	110.2	110.4	110.7	110.8	111.0	111.1	111.3	111.5	111.6	111.8	112.0	112.2	112.4	112.6	112.8	113.0	113.2
1.60	2.00	110.8	111.0	111.1	111.3	111.5	111.7	111.9	112.1	112.3	112.4	112.6	112.8	113.0	113.2	113.4	113.6	113.8	114.0	114.2	114.4	114.6
1.80	2.25	112.0	112.2	112.3	112.5	112.7	112.9	113.1	113.3	113.5	113.7	113.9	114.1	114.3	114.5	114.7	114.9	115.1	115.4	115.6	115.8	116.0
2.00	2.50	113.1	113.3	113.5	113.7	113.9	114.1	114.3	114.5	114.7	114.9	115.1	115.3	115.5	115.7	115.9	116.1	116.3	116.6	116.8	117.0	117.2
2.20	2.75	114.2	114.4	114.7	114.9	115.1	115.3	115.5	115.7	115.9	116.1	116.3	116.5	116.7	116.9	117.1	117.3	117.5	117.8	118.0	118.2	118.4
2.40	3.00	115.3	115.5	115.8	115.0	116.2	116.4	116.6	116.8	117.0	117.2	117.4	117.6	117.8	118.1	118.3	118.5	118.7	119.0	119.2	119.4	119.6
2.60	3.25	116.4	116.6	116.9	117.1	117.3	117.5	117.7	117.9	118.1	118.3	118.5	118.7	118.9	119.2	119.4	119.7	119.9	120.1	120.4	120.6	120.8
2.80	3.50	117.5	117.7	118.0	118.2	118.4	118.6	118.8	119.0	119.2	119.4	119.6	119.8	120.0	120.3	120.5	120.8	121.0	121.2	121.5	121.7	121.9
3.00	3.75	118.6	118.8	119.1	119.3	119.5	119.7	119.9	120.1	120.3	120.5	120.7	120.9	121.1	121.4	121.6	121.9	122.1	122.3	122.6	122.8	123.0
3.20	4.00	119.5	119.7	120.0	120.3	120.5	120.8	121.0	121.2	121.4	121.6	121.8	122.0	122.2	122.5	122.7	123,0	123.2	123.4	123.7	123.9	124.2
3.40	4.25	120.4	120.6	120.9	121.2	121.5	121.8	122.0	122.3	122.5	122.7	122.9	123.1	123.3	123.6	123.8	124.1	124.3	124.5	124.8	125.0	125.3
3.60	4.50	121.3	121.5	121.8	122.1	122.4	122.7	122.9	123.2	123.4	123.7	123.9	124.1	124.3	124.6	124.8	125.1	125.4	125.6	125.8	126.1	126.4
3.80	4.75	122.2	122.4	122.7	123.0	123.3	123.6	123.8	124.1	124.3	124.6	124.8	125.1	125.3	125.6	125.8	126.1	126.4	126.6	126.8	127,1	127.4
4.00	5.00	123.1	123.3	123.6	123.9	124.2	124.5	124.7	125.0	125.2	125.5	125.7	126.0	126.2	126.5	126.7	127.0	127.3	127.6	127.8	128.1	128.4
4.20	5.25	124.0	124.2	124.5	124.8	125.1	125.4	125.6	125.9	126.1	126.4	126.6	126.9	127.1	127.4	127.7	128.0	128.3	128.6	128.8	129.1	129.4
4.40	5.50	124.9	125.1	125.4	125.7	126.0	126.3	126.5	126.8	127.0	127.3	127.5	127.8	128.0	128.3	128.6	128.9	129.2	129.5	129.8	130.1	130.4
4.60	5.75	125.8	126.0	126.3	126.6	126.8	127.1	127.4	127.7	127.9	128.2	128.4	128.7	128.9	129.2	129.5	129.8	130.1	130.4	130.7	131.0	131.3
4.80	5.99	126.7	126.9	127.2	127.4	127.6	127.9	128.2	128.5	128.8	129.1	129.3	129.6	129.8	130.1	130.4	130.7	131.0	131.3	131.6	131.9	132.2

Gewichts-procente absoluten Alkohols	Volum-procente absoluten Alkohols	Temperaturen in Celsiusgraden. 10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°
5.00	6.25	127.5	127.7	128.0	128.2	128.4	128.7	129.0	129.3	129.6	129.9	130.2	130.4	130.7	131.0	131.3	131.6	131.9	132.2	132.5	132.8	133.1
5.20	6.50	128.3	128.5	128.8	129.0	129.3	129.6	129.9	130.2	130.5	130.8	131.1	131.3	131.6	131.9	132.2	132.5	132.8	133.1	133.4	133.8	134.1
5.40	6.75	129.1	129.3	129.6	129.8	130.1	130.4	130.7	131.0	131.3	131.6	131.9	132.2	132.5	132.8	133.1	133.4	133.7	134.0	134.3	134.7	135.0
5.60	6.99	129.8	130.1	130.4	130.6	130.9	131.2	131.5	131.8	132.1	132.4	132.7	133.0	133.4	133.7	134.0	134.3	134.6	134.9	135.2	135.6	135.9
5.80	7.24	130.5	130.8	131.1	131.4	131.7	132.0	132.3	132.6	132.9	133.2	133.5	133.8	134.2	134.5	134.9	135.2	135.5	135.8	136.1	136.5	136.8
6.00	7.48	131.2	131.5	131.8	132.2	132.5	132.8	133.1	133.4	133.7	134.0	134.3	134.6	135.0	135.3	135.7	136.0	136.4	136.7	137.0	137.4	137.7
6.20	7.73	132.0	132.3	132.6	133.0	133.3	133.6	133.9	134.2	134.5	134.8	135.1	135.4	135.8	136.1	136.5	136.8	137.2	137.6	137.9	138.3	138.6
6.40	7.97	132.8	133.1	133.4	133.8	134.1	134.4	134.7	135.0	135.3	135.6	135.9	136.2	136.6	136.9	137.3	137.7	138.1	138.5	138.8	139.2	139.5
6.60	8.22	133.6	133.9	134.2	134.6	134.9	135.2	135.5	135.8	136.1	136.5	136.8	137.1	137.4	137.8	138.2	138.6	139.0	139.4	139.7	140.1	140.4
6.80	8.47	134.4	134.7	135.0	135.4	135.7	136.0	136.3	136.7	137.0	137.4	137.7	138.0	138.3	138.7	139.1	139.5	139.9	140.3	140.6	141.0	141.3
7.00	8.72	135.2	135.5	135.8	136.2	136.5	136.9	137.2	137.6	137.9	138.3	138.6	138.9	139.2	139.6	140.0	140.4	140.8	141.2	141.5	141.9	142.3
7.20	8.96	136.1	136.4	136.7	137.1	137.4	137.8	138.1	138.5	138.8	139.2	139.5	139.8	140.1	140.5	140.9	141.3	141.7	142.1	142.4	142.8	143.2
7.40	9.21	137.0	137.3	137.6	137.9	138.2	138.6	138.9	139.3	139.6	140.0	140.3	140.6	140.9	141.3	141.7	142.1	142.5	142.9	143.2	143.6	144.0
7.60	9.45	137.8	138.1	138.4	138.7	139.0	139.4	139.7	140.1	140.4	140.8	141.1	141.4	141.7	142.1	142.5	142.9	143.3	143.7	144.0	144.4	144.8
7.80	9.70	138.6	138.9	139.2	139.5	139.8	140.2	140.5	140.9	141.2	141.5	141.8	142.1	142.4	142.8	143.2	143.6	144.0	144.4	144.7	145.1	145.5
8.00	9.95	139.4	139.7	140.0	140.3	140.6	140.9	141.3	141.6	141.9	142.2	142.5	142.8	143.1	143.5	143.9	144.3	144.7	145.1	145.4	145.8	146.2
8.20	10.20	140.1	140.4	140.7	141.0	141.3	141.6	142.0	142.3	142.6	142.9	143.2	143.5	143.8	144.2	144.6	145.0	145.4	145.8	146.2	146.6	147.0
8.40	10.44	140.7	141.0	141.3	141.7	142.0	142.3	142.7	143.0	143.3	143.6	143.9	144.2	144.5	144.9	145.3	145.7	146.1	146.6	147.0	147.4	147.8
8.60	10.68	141.3	141.6	141.9	142.3	142.7	143.0	143.4	143.7	144.0	144.3	144.6	144.9	145.3	145.7	146.1	146.5	146.9	147.4	147.8	148.2	148.6
8.80	10.92	141.8	142.2	142.5	142.9	143.3	143.7	144.1	144.4	144.7	145.0	145.3	145.7	146.1	146.5	146.9	147.3	147.7	148.2	148.6	149.0	149.4
9.00	11.17	142.3	142.7	143.1	143.5	143.9	144.3	144.7	145.0	145.4	145.7	146.1	146.5	146.9	147.3	147.7	148.1	148.5	149.0	149.4	149.8	150.2
9.20	11.42	142.9	143.3	143.7	144.1	144.5	144.9	145.4	145.7	146.1	146.4	146.8	147.2	147.6	148.1	148.5	148.9	149.3	149.8	150.2	150.6	151.0
9.40	11.66	143.5	143.9	144.3	144.7	145.2	145.6	146.1	146.4	146.8	147.1	147.6	148.0	148.4	148.9	149.3	149.7	150.1	150.6	151.0	151.4	151.8
9.60	11.91	144.1	144.5	145.0	145.4	145.9	146.3	146.6	147.1	147.5	147.9	148.4	148.8	149.2	149.7	150.1	150.5	150.9	151.4	151.8	152.2	152.7
9.80	12.15	144.8	145.2	145.7	146.1	146.6	147.0	147.5	147.8	148.3	148.7	149.2	149.6	150.0	150.5	150.9	151.3	151.7	152.2	152.7	153.1	153.6
10.00	12.40	145.5	145.9	146.4	146.8	147.3	147.7	148.2	148.6	149.1	149.5	150.0	150.4	150.8	151.3	151.7	152.2	152.6	153.1	153.6	154.0	154.5

noch nicht vollkommen den Capillaritätsconstanten proportional sind. Da aber alle Apparate in ihren Dimensionen genau nach dem Normalapparate gearbeitet wurden, so ist die Tabelle für alle Apparate brauchbar.

Die Apparate sind, wie bereits erwähnt, (auf Verlangen mit Maassgefäss und Pipette) zu beziehen durch C. Gerhard, Marquart's Lager chemischer Utensilien zu Bonn am Rhein.

Hannover, den 1. Juni 1887.

---

584. J. Traube: Ueber das Stalagmometer.

3. Dessen Verwendbarkeit zur Bestimmung des Alkoholgehalts in Wein, Bier und Liqueuren.

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell.)

Besonders bemerken möchte ich die Anwendbarkeit des von mir beschriebenen Stalagmometers für die Feststellung des Alkoholgehalts in den alkoholischen Getränken.

Bereits früher und im letzten Hefte dieser Berichte habe ich die bei den Liqueuren erhaltenen Resultate mitgetheilt, voraus hervorging, dass nach Destillation irgend welchen Liqueurs mit etwas Kali die Tropfenzahl sehr genau dem Alkoholgehalte entsprach. Sowohl bei Cognac, Rum, Ingwer, Vanille, Gilka zeigten die ätherischen Oele nicht den geringsten Einfluss auf die Tropfengrösse.

Da nun auch bei der Bier- und insbesondere Weinanalyse in vielen Fällen eine genauere Alkoholbestimmung wünschenswerth erscheint, als dieselbe durch die Westphal'sche Waage erreicht wird, namentlich in den Fällen, wo es sich um Identificirung verschiedener Weinproben handelt, so habe ich die Anwendbarkeit des Stalagmometers für diesen Zweck geprüft, zumal das Stalagmometer hier noch den Vortheil vor der Westphal'schen Waage bietet, dass weit geringere Mengen des Weines verbraucht werden als bei der spec. Gewichtsbestimmung. Das bei der Destillation des Weines und Bieres übergehende Glycerin kann zwar zu geringen Fehlern bei der spec. Gewichtsbestimmung Veranlassung geben, übt dagegen keinen wahrnehmbaren Einfluss auf die Tropfengrösse aus.

Nur liess sich voraussehen, dass die geringen Mengen der mit überdestillirenden Ester und der freien Essigsäure einen Einfluss auf

die Tropfengrösse ausüben würden, doch musste sich dieser Einfluss leicht unschädlich machen lassen, indem man dem Weine oder Biere vor der Destillation ein Stückchen Kali zusetzte. Dies war in der That der Fall.

Im folgenden veröffentliche ich die Ergebnisse meiner Versuche: Die Tropfenzahlen wurden erhalten in einem Apparate, in welchem Wasser bei 15° 75 Tropfen ergab. Es waren stets 100 ccm des Weines bezw. Bieres mit und ohne Kali überdestillirt; der Ungarwein war vorher auf die Hälfte verdünnt worden.

	Tropfenzahl des ohne Kali destillirten Weines bezw. Bieres	Tropfenzahl des mit Kali destillirten Weines bezw. Bieres		Tropfenzahl eines reinen Weingeists von von gleichem spec. Gewicht		Temperatur
St. Julien Bordeaux	108.7	107.0	107.2	107.3	107.4	17°
Oberingelheimer . .	106.1	104.1	104.2	104.4	104.5	17°
Johannisberger . .	105.0	103.3	103.5	103.1	103.2	17°
Süsser Ungarwein Ruster. Ausbruch	99.6	98.0	97.8	97.5	97.5	19°
Hannov. Lagerbier .	—	92.8	93.0	92.8	92.9	12°
Würzburger Hofbräu	92.8	92.2	92.2	91.8	91.9	12°

Wie sich aus der Tabelle ergiebt, würde aus der Tropfenzahl des ohne Kali destillirten Weines oder Bieres der Alkoholgehalt um ein Geringes zu hoch gefunden werden, dagegen zeigen die Werthe der letzten beiden Columnen eine, wie man sieht, vorzügliche Uebereinstimmung. Die grösste Abweichung beträgt 0.4 Tropfen, welche Zahl kaum $^1/_{10}$ pCt. Alkoholgehalt entspricht. Selbst dieser Fehler dürfte nur auf die spec. Gewichtsbestimmung zurückzuführen sein.

Das Stalagmometer ist daher mit Vortheil ganz allgemein zur Bestimmung des Alkoholgehalts in allen nicht fuselhaltigen spirituösen Getränken zu benutzen.

Wenn ich einen Liqueur oder Wein (bei zuckerreichen Liqueuren und Weinen empfiehlt sich eine mehrfache Verdünnung) direct ohne vorausgegangene Destillation im Stalagmometer prüfe, so zeigt die gefundene Tropfenzahl den betreffenden Alkoholgehalt bis auf höchstens 1 pCt. Maximalfehler an, und zwar wird stets 0.5 bis 1 pCt. zu viel gefunden.

In vielen Fällen der Praxis, wie beispielsweise bei der zollamtlichen Prüfung für den Export von Liqueuren, ist diese nach An-

bringen der Correction erreichte Genauigkeit vollkommen ausreichend, und man kann somit auch in zucker- und extractreichen Getränken mittelst des Stalagmometers eine annähernde Alkoholbestimmung innerhalb weniger Minuten ausführen.

Hannover, den 1. Juni 1887.

585. J. Traube: Ueber das Stalagmometer.
4. Seine Verwendbarkeit als Acetometer, sowie zur Bestimmung des Alkoholgehalts im Essig und zu sonstigen wissenschaftlichen und gewerblichen Zwecken.

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell.)

Von den Methoden, welche in der gewerblichen Praxis zur Bestimmung des Essiggehalts angewandt wurden, kommen gegenwärtig fast ausschliesslich die Titrirmethoden in Betracht. Dass die Anwendung derselben nur in Ermanglung besserer Methoden geschieht, ist leicht einzusehen. Zum Titriren besonders der Essigsäure gehört selbst für den Chemiker einige Uebung. Ausserdem erfordert die Ausübung desselben einen hinlänglichen Zeitaufwand.

In dem Stalagmometer haben wir einen Apparat, welcher uns gestattet, in kürzester Zeit zunächst in Gemischen von reiner Essigsäure mit Wasser, wie dieselbe jetzt vielfach in den Handel kommt, auf einfachstem Wege den Essigsäuregehalt genau festzustellen. Die Ausführung ist dieselbe, wie sie in den vorhergehenden Arbeiten mitgetheilt wurde. Auch hier ist es bei den in Betracht kommenden geringen Concentrationen kaum möglich, Fehler von $^1/_{10}$ — $^2/_{10}$ pCt. in Essigsäuregehalt zu machen. Die Verhältnisse liegen hier insofern noch günstiger wie beim Alkohol, als die Temperatur hier einen noch geringeren Einfluss auf die Tropfengrösse ergiebt. Die folgende Tabelle wurde mit derselben Sorgfalt angefertigt, wie beim Alkohol. Fehler von 0.2 Tropfen auf 100° sind ausgeschlossen. Die Apparate sind auch für diesen Zweck genau adjustirt, mit Tabelle von der Firma C. Gerhard in Bonn zu beziehen und zwar sind als Acetometer wohl die Alkoholometer, nicht aber die für die Fuselbestimmung adjustirten Apparate brauchbar.

Bei denjenigen im Handel befindlichen Speiseessigarten, welche wie namentlich der Weinessig eine grössere Menge ätherischer Substanzen u. s. w. enthalten, wird ähnlich wie bei der Wein- und Bier-

analyse der Essiggehalt nach der Tropfenmethode um ½ bis 1 pCt. zu hoch gefunden. Da der auf gleichem Wege fabricirte Essig aber immer annähernd gleiche Mengen Aether enthalten wird, so wird der Essigfabrikant nach Anbringung einer ein für allemal festzustellenden Correction auch für die nicht reinen Essigarten sich meist der stalagmometrischen Methode bedienen können.

Vor allem möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass sich mittelst des Stalagmometers eine sehr angenäherte Alkoholbestimmung im Essig weit schneller und wohl auch genauer als in dem vielfach angewandten Vaporimeter ausführen lässt. Man hat nur nöthig, dem zu untersuchenden Essig so viel festes Natron oder Kali zuzusetzen, dass die Essigsäure neutralisirt wird, ohne dass ein geringer Ueberschuss an Natron auf die Tropfengrösse einen beachtenswerthen Einfluss hat. Man wird auf diesem Wege gewöhnlich ¼, selten ½ pCt. Alkohol zu viel finden; kann aber leicht die nöthigen Correctionen nach der Menge des zur Neutralisation verbrauchten Natrons berechnen.

(Siehe die Tabellen auf Seite 2833—2834)

Es möge mir hier schliesslich noch gestattet sein, die Fachgenossen auf die Bedeutung aufmerksam zu machen, welche gerade der Capillaritätsconstante und zwar in Gestalt der Tropfengrösse für chemische Zwecke zukommen sollte.

Wie mir scheint, verdient diese Constante, zumal deren Bestimmung so leicht und genau geschehen kann, eben so sehr unsere Beachtung, als das specifische Gewicht oder der Siedepunkt.

Ich will nur darauf hinweisen, dass sich auf stalagmometrischen Wege eine sehr genaue Bestimmung auch des Methylalkohols, sowie der anorganischen Säuren, in ihren Mischungen mit Wasser erreichen lässt. Ferner wird in Verbindung mit den Duclaux'schen Beobachtungen [1]) der Tropfenapparat weit schärfere Prüfungen auf den Grad der Reinheit vieler, namentlich organischer Flüssigkeiten zulassen, als dies auf anderem Wege durch Bestimmung des specifischen Gewichts oder Siedepunkts geschehen kann. Namentlich den physiologischen Chemikern würde die Capillaritätsconstante bei der Harnanalyse von grossem Nutzen sein können, da viele Stoffe in empfindlichster Weise die Tropfengrösse beeinflussen, während die im normalen Harn vorkommenden Stoffe bei Abwesenheit vom Pepton jene Constante kaum merkbar beeinflussen. Ich erinnere auch an die zur Zeit von G. Bodländer und mir ausgearbeitete stalagmometrische Methode zur Unterscheidung von Eiweiss, Leim und Pepton [2]).

---

[1]) E. Duclaux, Ann. d. Chim. et de Phys. [6] t. 8.

[2]) G. Bodländer und J. Traube, diese Berichte XIX, 1871.

Tabelle zur Ermittlung des Essigsäuregehalts aus der Tropfenzahl.

Gewichtsprocente reiner Essigsäure $C_2H_4O_2$	Temperaturen in Celsiusgraden									
	11°	13°	15°	17°	19°	21°	23°	25°	27°	29°
0.00	99.4	99.7	100.0	100.3	100.6	100.9	101.2	101.5	101.9	102.2
0.20	100.8	101.1	101.3	101.6	101.8	102.1	102.4	102.7	103 1	103.4
0.40	101.9	102.2	102.4	102.8	102.9	103.2	103.5	103.8	104.2	104.5
0.60	102.9	103.2	103.4	103.8	103.9	104.2	104.5	104.8	105.2	105.5
0.80	103.8	114.1	104.4	104.7	104.9	105.2	105.5	105.8	106.2	106.5
1.00	104.7	105.0	105.3	105.6	105.9	106.2	106.5	106.8	107.2	107.5
1.20	105.7	106.0	106.3	106.6	106.9	107.2	107.5	107.8	108.2	108.5
1.40	106.8	107.1	107.4	107.6	107.9	108.2	108.5	108.8	109.1	109.4
1.60	107.9	108.1	108.4	108.6	108.9	109.1	109.4	109.7	110.0	110.3
1.80	108.9	109.1	109.4	109.6	109.8	110.0	110.3	110.6	110.9	111.2
2.00	109.8	110.0	110.3	110.5	110.7	110.9	111.2	111.5	111.8	112.1
2.20	110.7	110.9	111.2	111.4	111.6	111.8	112.0	112.3	112.6	112.9
2.40	111.5	111.7	112.0	112.2	112.4	112.6	112.8	113.1	113.4	113.7
2.60	112.4	112.6	112.8	113.0	113.2	113.4	113.6	113.9	114.2	114.5
2.80	113.2	113.4	113.6	113.8	114.0	114.2	114.4	114.6	114.9	115.2
3.00	113.9	114.1	114.3	114.5	114.7	114.9	115.1	115.3	115.6	115.9
3.20	114.7	114.9	115.1	115.3	115.5	115.7	115.9	116.1	116.4	116.7
3.40	115.4	115.6	115 8	116.0	116.2	116 4	116.6	116.8	117.1	117.4
3.60	116.1	116.3	116.5	116.7	116.9	117.1	117.3	117.5	117.8	118.1
3.80	116.9	117.1	117.3	117.4	117.6	117.8	118.0	118.2	118.5	118.8
4.00	117.6	117.8	118.0	118.1	118.3	118.5	118.7	118.9	119.2	119.5
4.20	118.3	118.5	118.7	118.8	119.0	119.2	119.4	119.6	119.9	120.1
4.40	119.0	119.2	119.4	119.5	119.7	119.9	120.1	120.3	120.6	120.8
4.60	119.7	119.9	120.1	120.2	120.4	120.6	120.8	121.0	121.3	121.4
4.80	120.3	120.5	120.7	120.8	121.0	121.2	121.4	121.6	121.9	122.1

Tabelle zur Ermittlung des Essigsäuregehalts aus der Tropfenzahl.

Gewichtsprocente reiner Essigsäure $C_2H_4O_2$	Temperaturen in Celsiusgraden									
	11°	13°	15°	17°	19°	21°	23°	25°	27°	29°
5.00	120.9	121.1	121.3	121.4	121.6	121.8	122.0	122.2	122.5	122.7
5.20	121.5	121.7	122.0	122.1	122.3	122.5	122.7	122.9	123.2	123.4
5.40	122.1	122.3	122.6	122.7	122.9	123.1	123.3	123.5	123.8	124.0
5.60	122.7	122.9	123.2	123.3	123.5	123 7	123.9	124.2	124.5	124.7
5.80	123.3	123.5	123.8	123.9	124.1	124.3	124.5	124.8	125.1	125.3
6.00	123.9	124.1	124.4	124.5	124.7	124.9	125.1	125.4	125.7	125.9
6.20	124.5	124.7	125.0	125.1	125.3	125.5	125.7	126.0	126.3	126.5
6.40	125.1	125.3	125.6	125.7	125.9	126.1	126.3	126.6	126.9	127.1
6.60	125.7	125.9	126.2	126.3	126.5	126.7	126.9	127.2	127.5	127.7
6.80	126.3	126.5	126.8	126.9	127.1	127.3	127.5	127.8	128.1	128.2
7.00	126.9	127.1	127.4	127.5	127.7	127.9	128.1	128.4	128.7	128.8
7.20	127.5	127.7	128.0	128.1	128.3	128.5	128.7	129.0	129.3	129.4
7.40	128.1	128.3	128.6	128.7	128.9	129.1	129.3	129.6	129.9	130.0
7.60	128.7	128.9	129.2	129.3	129.5	129.7	129.9	130.2	130.5	130.6
7.80	129.3	129.5	129.8	129.9	130.1	130.3	130.5	130.8	131.1	131.2
8.00	129.8	130.0	130.3	130.4	130.6	130.8	131.0	131.3	131.6	131.7
8.20	130.4	130.6	130.9	131.0	131.2	131.4	131.6	131.9	132.2	132.3
8.40	130.9	131.1	131.4	131.6	131.8	132.0	132.2	132.5	132.8	132.9
8.60	131.4	131.6	131.9	132.1	132.3	132.5	132.7	133.0	133.3	133.4
8.80	131.9	132.1	132.4	132.6	132.8	133.0	133.2	133.5	133.8	133.9
9.00	132.4	132.6	132.9	133.1	133.3	133.5	133.7	134.0	134.3	134.4
9.20	132.9	133.1	133.4	133.6	133.8	134.0	134.2	134.5	134.8	134.9
9.40	133.4	133.6	133.9	134.1	134.3	134.5	134.7	135.0	135.3	135.4
9.60	133.9	134.1	134.4	134.6	134.8	135.0	135.2	135.5	135.8	135.9
9.80	134.4	134.6	134.9	135.1	135.3	135.5	135.7	136.0	136.3	136.4
10.00	134.8	135.0	135.3	135.5	135.7	135.9	136.2	136.5	136.8	136.9

Wichtig für die Bedeutung der Capillaritätsconstante für Zwecke der Analyse ist eben besonders der Umstand, dass Stoffe, selbst wenn sie in grösster Menge im Wasser gelöst sind, jene Constante nur sehr wenig beeinflussen, während die geringsten Mengen anderer Stoffe daneben mit Sicherheit erkannt werden. So werden viele organische Flüssigkeiten in wässriger Lösung noch bei einem Gehalte von 1 : 100000 und weniger angezeigt.

Hannover, den 1. Juni 1887.

---

586. **Th. Weyl: Ueber Saffransurrogate und »erlaubte« Farben.**

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Der Entwurf des Gesetzes die gesundheitschädlichen Farben betreffend verbot die Anwendung des Dinitrokresols (Saffransurrogats) zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind. Bekanntlich gab der Reichstag die Verwendung des genannten Stoffes frei.

Meine Versuche haben nun dargethan, dass das käufliche Dinitrokresol (Saffransurrogat) in der Dosis von 0.25 g pro Kilo Kaninchen für diese Thiere ein schnell tödtendes Gift ist. Mir standen vier verschiedene Präparate für meine Versuche zur Verfügung. Das eine war ein technisches Präparat, welches sich in der Sammlung des organischen Laboratoriums der technischen Hochschule befand und mir von Professor Liebermann freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Das zweite verdanke ich Hrn. Dr. Martius, das dritte ist von Schuster & Co. in Eutrizsch bei Leipzig, das vierte von Ed. Saupe in Doebeln fabricirt.

Das Gift brachte ich in ca. 50 ccm Wasser gelöst den Kaninchen durch die Schlundsonde direct in den Magen. Die Thiere liessen den Kopf bald zu Boden fallen, bekamen Streckkrämpfe, Pupillenlähmung und hochgradige Athemnoth. Sie gingen an Erstickung zu Grunde. Der Tod trat meist innerhalb 20—30 Minuten ein.

Wenn man bedenkt, dass die Handelspräparate bis zu 40 pCt. Ammoniak[1]) enthalten, so ist die tödtliche Dosis des reinen Dinitrokresols natürlich bedeutend geringer.

---

[1]) Siehe die (officielle) »Begründung« zum Farbengesetz.

Nach den Angaben von Dietzsch[1]), Elsner[2]) und der oben citirten »Begründung« wird das Dinitrokresol zum Gelbfärben von Butter, Margarine, Nudeln, Conditorwaaren und Likören benutzt.

Die Menge gelben Farbstoffs in einem Kilo »Eiernudeln« wird nicht sehr gross sein. Trotzdem darf nicht in Abrede gestellt werden, dass der wiederholte Genuss von Nahrungsmitteln, die mit einer so differenten Substanz wie das Dinitrokresol gefärbt sind, die Gesundheit gefährden und zu einer chronischen Vergiftung führen kann. Es braucht hier nur an die chronische Blei- und Arsenvergiftung erinnert zu werden, um zu erhärten, dass die fortgesetzte Zufuhr kleiner Mengen heterogener Stoffe den Organismus zu schädigen vermag.

Das gleichfalls zum Färben der Nahrungsmittel benutzte Martiusgelb erwies sich auch bei wiederholten Gaben von je 1 g Kalk- oder Ammoniaksalz als ungiftig. Durch die Salzsäure des Magens wird das Phenol aus den Salzen in Freiheit gesetzt. Vielleicht ist es die Schwerlöslichkeit des Körpers, welcher derselbe seine Unschädlichkeit verdankt.

Ungiftig ist ferner, wie ich mich überzeugte, das von Griess entdeckte sogenannte »Buttergelb«, welches durch Combination von diazotirtem Anilin mit Dimethylanilin entsteht.

Es fehlt also nicht an bequem handhabbaren und unschädlichen Farbstoffen, welche das jedenfalls bedenkliche Dinitrokresol vollauf zu ersetzen vermögen.

Auch die zum Gelbfärben vielfach benutzten Pflanzenfarbstoffe wie Orleans, Gelbbeeren, Calendula, Saffran, Curcuma, Gelbholz, sind, soweit bisher bekannt, nicht giftig.

Ausführlichere Angaben über die in dieser Mittheilung kurz skizzirten Punkte werde ich demnächst in der Deutschen medicinischen Wochenschrift machen.[3])

Organ. Laborator. der techn. Hochschule zu Berlin.

---

[1]) Oskar Dietzsch, Die wichtigsten Nahrungsmittel u. s. w. 4. Aufl. 1884, S. 303, 301.

[2]) Elsner, Die Praxis des Nahrungsmittelchemikers, 1882, S. 49.

[3]) Ich hoffe demnächst über die Unterscheidung der zum Gelbfärben von Nahrungsmitteln benutzten Stoffe berichten zu können, gestatte mir aber schon heute anzugeben, auf welche Weise man das Luteïn, den gelben Farbstoff der Hühnereier, von vielen anderen gelben Farbstoffen zu unterscheiden vermag. Eine ätherische Lösung des Luteïns wird durch wässrige salpetrige Säure sofort entfärbt. Die ätherischen Lösungen von Dinitrokresol, Martiusgelb, Pikrinsäure und »Buttergelb« werden durch wässrige salpetrige Säure nicht verändert.

587. Oskar Jacobsen: Ueber die Zersetzung des Monobromdurols durch Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell.)

Wie ich früher mittheilte[1]), werden Pentamethylbenzol und Durol durch concentrirte Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in die nächst niedriger und die nächst höher methylirten Benzole übergeführt, nämlich das Pentamethylbenzol in Prehnitol und Hexamethylbenzol, das Durol zunächst in Pentamethylbenzol und Pseudocumol.

Die Beobachtung dieser auffälligen Reaction lud zur Entscheidung der Frage ein, in welcher Weise eine derartige Uebertragung der Methylgruppen von der Zahl und Stellung der letzteren abhänge, und ferner, welche andere Substituenten von Benzolwasserstoffatomen etwa in ähnlicher Weise wie die Methylgruppen übertragen werden können.

Ueber eine auf den zweiten Theil dieser Frage bezügliche Untersuchung kann ich schon jetzt Mittheilung machen. Gegenstand dieser Untersuchung war die Einwirkung der Schwefelsäure auf Monobrom- und Dibromdurol.

Die beiden Bromverbindungen wurden durch Eintröpfeln von Brom in die mit etwas Jod versetzte Eisessiglösung von reinem Durol und Fällen mit Wasser dargestellt. Wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol und aus Aether sowie fractionirtes Destilliren dienten zu ihrer vollständigen Reinigung.

Das Monobromdurol entspricht der von Gissmann[2]) gegebenen Beschreibung. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, äusserst leicht in Aether und Benzol. Aus warmem Weingeist krystallisirt es in grossen, dünnen, rhombischen Blättern, die bei 61° schmelzen. Es ist nicht nur mit Wasserdämpfen flüchtig, sondern auch für sich ohne Zersetzung destillirbar. Sein Siedepunkt liegt bei 262—263°.[3])

Von den letzten Spuren gleichzeitig entstandenen Dibromdurols lässt sich das Monobromderivat am besten durch Destillation und wiederholtes Krystallisiren aus warmem Aether befreien.

Das Dibromdurol ist in kaltem Alkohol fast garnicht und selbst in siedendem nur sehr wenig löslich. Aether löst es viel reichlicher, aber immerhin bei Weitem nicht so leicht, wie das Monobromdurol. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in sehr langen, feinen Nadeln,

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1210, XX, 896.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 216, 210.

[3]) An demselben Thermometer zeigte Benzoësäure-Amylester genau denselben Siedepunkt. Quecksilberfaden überall ganz im Dampf.

die bei 202° schmelzen.[1] Bei 317° siedet es und destillirt ohne die geringste Zersetzung.

Das Dibromdurol erwies sich gegen Schwefelsäure in ähnlichem Grade widerstandsfähig, wie das Brompentamethylbenzol und das Hexamethylbenzol. Lässt man es in gepulvertem Zustande bei Zimmertemperatur mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung, so nimmt die letztere äusserst langsam eine bräunliche Färbung an, wobei Spuren von schwefliger Säure auftreten, aber selbst nach 7 bis 8 Monaten ist nahezu die ganze Menge des Dibromdurols unverändert, und Sulfonsäuren lassen sich durchaus nicht nachweisen.

Dagegen zeigt das Monobromdurol in Berührung mit kalter, concentrirter Schwefelsäure sehr bald ähnliche Erscheinungen, wie das Durol und das Pentamethylbenzol. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst röthlich und im Verlauf einiger Tage dunkelbraun, wobei sehr merkliche Mengen von schwefliger Säure entstehen.

Für die Untersuchung der Reactionsproducte liess ich fein gepulvertes Monobromdurol mit der achtfachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln 10—12 Tage lang in Zimmertemperatur stehen. Die braune, dickliche, flockig getrübte Flüssigkeit wurde vorsichtig mit Eisstückchen und dann mit viel Wasser versetzt.

Nach dem Abfiltriren der sauren Flüssigkeit blieb ein hellgrau gefärbter Rückstand, der durch Aufnehmen in Aether von äusserst geringen Mengen einer amorphen, schwarzbraunen Substanz befreit werden konnte. Dieser in Wasser unlösliche Rückstand bestand zum weitaus grössten Theil aus Dibromdurol, welches durch die oben erwähnten Operationen leicht von dem unangegriffen gebliebenen Theil des Monobromdurols (fast 1/6 der angewandten Menge) befreit und zum grössten Theil in völlig reinem Zustande gewonnen wurde.

Beim Umkrystallisiren des rohen Dibromdurols aus toluolhaltigem Alkohol blieb in den letzten Mutterlaugen neben etwas Monobromdurol eine in Alkohol schwerer lösliche und daraus in irisirenden Blättern krystallisirende Substanz gelöst, die ich nach ihren Eigenschaften für Hexamethylbenzol halten musste. In grösserer Menge liess sich diese Substanz dadurch isoliren, dass das ursprüngliche, in Wasser unlösliche Gemenge fractionirt destillirt und das bei 260—270° übergegangene rohe Monobromdurol wiederholt in wenig heissem Alkohol aufgenommen wurde. Der darin schwerer, und zwar mit schwach blauer Fluorescenz lösliche, in irisirenden Blättern krystalli-

---

[1] Fittig und Jannasch (Zeitschr. für Chem. 1870 S. 161) fanden den Schmelzpunkt bei 199°, Friedel und Crafts (Ann. chim. phys. [6] 1 p. 515) bei 202—203°.

sirende Körper zeigte alle Eigenschaften des Hexamethylbenzols. Er schmolz bei 160—162° (statt bei 164°) und enthielt kein Brom.

Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit, welche von dem ursprünglichen Gemenge der in Wasser unlöslichen Verbindungen abfiltrirt worden war, enthielt mehrere Sulfonsäuren, welche in Form ihrer Amide von einander getrennt wurden. Bromirte Sulfonsäuren waren nicht zugegen.

Das in grösster Menge erhaltene Sulfamid liess sich durch Krystallisiren aus Alkohol sehr leicht vollständig reinigen. Es bildete schöne, glasglänzende Prismen, die bei 186—187° schmolzen. Der durch Erhitzen mit Salzsäure daraus abgesprengte Kohlenwasserstoff siedete nahe bei 200°; er gab mit überschüssigem Brom ein bei 210° schmelzendes Brom-, mit Salpeterschwefelsäure ein bei 178° schmelzendes Nitroderivat. Auch in allen übrigen Eigenschaften stimmten diese Verbindungen, sowie das Sulfamid, vollständig mit den betreffenden Derivaten des Prehnitols überein.

Ausser dem Prehnitolsulfamid waren die in Alkohol viel leichter löslichen Amide von mindestens zwei anderen Sulfonsäuren entstanden, von denen eins bei ungefähr 170°, ein anderes schon bei viel niedrigerer Temperatur schmolz. Ich musste auf eine vollständige Trennung derselben verzichten und mich begnügen, ihr ganzes Gemenge der Spaltung durch Salzsäure zu unterwerfen. Bei dieser Spaltung resultirte ausschliesslich Pseudocumol, welches an seiner direct entstehenden Sulfonsäure und deren Amid, sowie an seinem Trinitroderivat mit voller Sicherheit erkannt werden konnte.

Die hier mitgetheilten Resultate zeigen, dass das Monobromdurol in Berührung mit kalter, concentrirter Schwefelsäure einer analogen Umsetzung verfällt, wie das Durol und das Pentamethylbenzol. Die Analogie ist aber nicht die nächstliegende, welche ich erwartet hatte. Nicht eine Methylgruppe wird hier übertragen, sondern das Bromatom, d. h., aus dem Monobromdurol entstehen nicht etwa Monobrompseudocumol und Brompentamethylbenzol, sondern Dibromdurol und Durol, welches letzteres dann in der schon früher von mir beobachteten Weise schliesslich Hexamethylbenzol, Prehnitolsulfonsäure und zwei Pseudocumolsulfonsäuren liefert:

$$\underset{\text{Monobromdurol}}{2\,C_6(CH_3)_4HBr} = \underset{\text{Dibromdurol}}{C_6(CH_3)_4Br_2} + \underset{\text{Durol.}}{C_6(CH_3)_4H_2}$$

$$\underset{\text{Durol}}{2\,C_6(CH_3)_4H_2} = \underset{\text{Pseudocumol}}{C_6(CH_3)_3H_3} + \underset{\text{Pentamethylbenzol.}}{C_6(CH_3)_5H}$$

$$\underset{\text{Pentamethylbenzol}}{2\,C_6(CH_3)_5H} = \underset{\text{Prehnitol}}{C_6(CH_3)_4H_2} + \underset{\text{Hexamethylbenzol.}}{C_6(CH_3)_6}$$

In allen drei Einzelreactionen zeigt sich eine »differenzirende« Wirkung der Schwefelsäure in der Weise, dass aus einem Molekül der

betreffenden Verbindung ein Atom (Brom) oder eine Atomgruppe (Methyl) gegen Wasserstoff aus einem zweiten Molekül derselben Verbindung ausgetauscht wird.

Analoge Vorgänge, bei denen ein Jodatom übertragen wurde, beobachtete kürzlich G. Neumann [1]) bei der Einwirkung von heisser Schwefelsäure auf Jodbenzol, Parajodtoluol, Ortho- und Parajodphenol.

Eine ähnliche Uebertragung von Brom liegt vermuthlich der von Herzig [2]) beobachteten Thatsache zu Grunde, dass aus Monobrombenzol beim Erhitzen mit Schwefelsäure Dibrombenzolsulfonsäure, aus *p*-Dibrombenzol, Tetra- und Hexabrombenzol gebildet werden.

Ich kann diesen Wahrnehmungen vorläufig die weitere hinzufügen, dass bei der Behandlung des festen Dibrommetaxylols, $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)\overset{4}{Br}\overset{6}{Br}$, mit Schwefelsäurechlorhydrin neben dem Chlorid seiner Sulfonsäure [3]) grosse Mengen von Tetrabrommetaxylol entstehen. In sehr geringer Quantität erhält man letzteres auch, wenn man jenes Dibrommetaxylol mit Schwefelsäure auf 240^0 erhitzt, wobei übrigens die Hauptmenge des letzteren in ein isomeres, flüssiges Dibrommetaxylol übergeführt wird.

---

588. E. Jahns: Ueber das Trigonellin.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell.)

Wie ich vor einiger Zeit [4]) mitgetheilt habe, findet sich im Bockshornsamen (von Trigonella foenum graecum) neben Cholin noch eine zweite Pflanzenbase, das Trigonellin, über dessen Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung bereits berichtet wurde. Es ist isomer mit dem Pyridinbetaïn, dem es auch in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Als unterscheidende Reaction war angegeben, dass sich das Pyridinbetaïn bei der Einwirkung von Natriumamalgam blau färbt, während beim Trigonellin keine Färbung eintrat. Ausserdem gewähren die Schmelzpunkte der Golddoppelsalze ein einfaches Unterscheidungsmerkmal. Das aus Salzsäure krystallisirte Trigonellin-Goldchlorid, der Formel $C_7H_7NO_2 . HCl + AuCl_3$ entsprechend,

---

[1]) Diese Berichte XX, 581; Ann. Chem. Pharm. 241, 33.
[2]) Monatsh. für Chemie 2, 192; Diese Berichte XIV, 1205.
[3]) Diese Berichte XX, 903.
[4]) Diese Berichte XVIII, 2518.

schmilzt bei 198°; ein anderes von der Zusammensetzung $(C_7H_7NO_2)_4$, $3HCl + 3AuCl_3$, das entsteht, wenn das erstgenannte aus heissem Wasser umkrystallisirt wird, schmilzt bei 186°. Durch Krystallisation aus Salzsäure (unter Zufügung von etwas Goldchlorid) kann es wieder in das obengenannte übergeführt werden. Der Schmelzpunkt des Pyridinbetaïn-Goldchlorids dagegen liegt bei 165°.

Später sind durch die Arbeiten von Hantzsch[1]) noch zwei Körper derselben Zusammensetzung bekannt geworden, das Methylbetaïn der Nicotinsäure und das Picolinsäurebetaïn. Auch diese beiden Verbindungen scheinen, der Beschreibung nach, in ihren äusseren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem ebenfalls einen ausgesprochenen betaïnartigen Charakter zeigenden Trigonellin zu besitzen, so dass eine analoge Constitution als sehr wahrscheinlich anzunehmen war. Diese Vermuthung hat sich bei der weiteren Untersuchung des Trigonellins, die nach Beschaffung einer ausreichenden Menge Materials[2]) wieder aufgenommen wurde, nicht nur als zutreffend erwiesen, sondern es wurde das Trigonellin sogar als identisch mit dem Methylbetaïn der Nicotinsäure erkannt.

Wie ich früher beobachtet hatte, erleidet das Trigonellin beim Einkochen mit concentrirter Kalilauge Zersetzung und liefert unter Braunfärbung der Flüssigkeit ein alkalisch reagirendes Destillat. Ebenso wirkt Barytwasser. Am besten wird das Trigonellin mit überschüssigem, heiss gesättigtem Barytwasser einige Zeit im geschlossenen Rohr bei 120° digerirt (wobei reichlich Baryumcarbonat abgeschieden wird) und die Flüssigkeit dann der Destillation unterworfen. Der sämmtliche Stickstoff des Trigonellins wird hierbei in Form von Methylamin abgespalten. Nach dem Auffangen des Productes in Salzsäure und Ueberführung in das Platinsalz ergab sich dies aus dem Aussehen und Platingehalt des Salzes.

	Gefunden	Ber. für $(NH_3CH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt	41.51	41.3 pCt.

In derselben Weise wird auch das Methylnicotinsäurebetaïn zersetzt. Mitunter wurde hierbei von Hantzsch die Bildung von etwas Pyridin beobachtet, was ich für das Trigonellin gleichfalls bestätigen kann.

Eine glatte Spaltung, welche die Constitution des Trigonellins klarlegt, erleidet dasselbe bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure von 1.2 spec. Gewicht war bei 200° noch keine Einwirkung bemerkbar, bei 240°

[1]) Diese Berichte XIX, 31.

[2]) Es war hierzu die Verarbeitung von etwa 100 kg Bockshornsamen erforderlich.

begann die Reaction und war nach eintägigem Erhitzen auf 260—270° vollständig bewirkt. Mehrmalige Explosionen führten dazu, schliesslich jedes Rohr mit nur 0.5 g Substanz und 10 g Salzsäure zu beschicken. Beim Aufblasen der Rohre war starker Druck bemerkbar und das entweichende Gas brannte mit grüngesäumter Flamme. Der farblose Röhreninhalt wurde zur Trockene gedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kalium genau neutralisirt und mit Kupferacetat gefällt. Der entstandene hellblaue Niederschlag wurde ausgewaschen, nach der Vertheilung in heissem Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelkupfer zur Krystallisation verdampft.

Die so erhaltene Säure, durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, bildete farblose feine Nadeln, war schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schmolz bei 228 bis 229° und war unzersetzt sublimirbar. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_6H_5NO_2$
C	58.72	58.84	—	58.50 pCt.
H	4.47	4.34	—	4.07 »
N	—	—	11.69[1]	11.41 »

Es konnte hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass die erhaltene Säure Nicotinsäure war. Ihre Vergleichung mit Nicotinsäure, die aus Nicotin (durch Oxydation mit $KMnO_4$) dargestellt war, ergab in allen Eigenschaften und Reactionen völlige Uebereinstimmung. Da messbare Krystalle von Salzen bei der zur Verfügung stehenden kleinen Menge nicht zu erzielen waren, wurden noch die Golddoppelsalze verglichen. Das Goldsalz der Säure aus Trigonellin bildete Blättchen oder flache Nadeln und schmolz bei 207°. Die Goldbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2 \cdot HCl + AuCl_3$
Au	42.42	42.54 pCt.

Denselben Schmelzpunkt von 207° wies auch das Nicotinsäuregoldchlorid aus Nicotin auf. Seine Reinheit ergab sich aus dem gefundenen Goldgehalt von 42.53 pCt.

Da Nebenproducte nicht aufgefunden wurden, muss die Spaltung des Trigonellins ganz glatt nach der Gleichung:

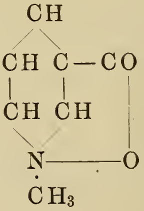
$$C_7H_7NO_2 + HCl = C_6H_5NO_2 + CH_3Cl$$

erfolgt sein. Hiermit steht die erhaltene Ausbeute an Nicotinsäure in Uebereinstimmung. Bei ungenügender Einwirkung der Salzsäure ent-

[1]) Volumetrisch bestimmt.

steht ein Zwischenproduct, das in geringer Menge in den Kupferniederschlag übergehen kann, sich aber von der Nicotinsäure durch leichtere Löslichkeit unterscheidet und beim Umkrystallisiren derselben in der Mutterlauge bleibt. Mit diesem Körper verunreinigte Nicotinsäure besitzt einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt, als die reine Säure. Nach einer Analyse scheint hier nichts anderes als nicotinsaures Trigonellin vorzuliegen. Gefunden wurden 60.5 pCt. Kohlenstoff und 4.6 pCt. Wasserstoff, während die Rechnung für diese Verbindung 60 pCt. Kohlenstoff und 4.6 pCt. Wasserstoff fordert.

Berücksichtigt man den betaïnartigen Charakter des Trigonellins, so ergiebt sich, dass seine Constitution durch die Formel



auszudrücken ist, d. h. es ist identisch dem Methylbetaïn der Nicotinsäure.

Zur Vergleichung habe ich diese Verbindung nach der Vorschrift von Hantzsch dargestellt und konnte in jeder Beziehung völlige Uebereinstimmung feststellen. Die für das natürliche Trigonellin charakteristischen, bei 186° und bei 198° schmelzenden Golddoppelsalze, die sich auf die früher angegebene Weise in einander überführen lassen, konnten auf die gleiche Weise aus dem synthetisch gewonnenen Trigonellin erhalten werden; ich fand ihre Schmelzpunkte bei 185 bis 186° und bis 197 bis 198° liegend und den Goldgehalt der Rechnung entsprechend. Das Trigonellin selbst ist, wie ich bereits früher angab, nicht unzersetzt schmelzbar. Es färbt sich gegen 200° braun, weiter erhitzt bläht es sich unter Schwarzwerden und Zersetzung auf, so dass von einem eigentlichen Schmelzpunkt, der ein Identitätsmerkmal abgeben könnte, keine Rede sein kann. Ob diese mit Zersetzung verbundene Erweichung bei genau 218° vor sich geht, wie Hantzsch angiebt, war nicht deutlich erkennbar.

Göttingen, im October 1887.

589. W. Fehrmann: Zur Kenntniss der Auramine.

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell.)

Das Tetramethyldiamidobenzophenon, gegenwärtig das Ausgangsmaterial für werthvolle Farbstoffe, wurde zum ersten Male von Michler[1]) 1876 durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Dimethylanilin dargestellt. Längere Zeit blieb das Tetramethyldiamidobenzophenon in der Industrie unbeachtet, wenigstens kamen erst Jahre später Farbstoffe in den Handel, welche sich als Derivate dieses Ketons erwiesen. An solcher Erscheinung mag namentlich der Umstand Schuld tragen, dass die fabrikmässige Gewinnung von Chlorkohlenoxyd auf grosse technische Schwierigkeiten gestossen ist. Den ausdauernden Bemühungen der Firma Bindschedler, Busch & Co., jetzt »Gesellschaft für chemische Industrie in Basel«, gelang es schliesslich, ein Verfahren auszubilden, welches erlaubt, Chlorkohlenoxyd in beliebiger Menge im Grossen zu erzeugen. Seit ungefähr 1882 wird das Tetramethyldiamidobenzophenon als regelmässiges Fabrikationsproduct von der »Badischen Anilin- und Sodafabrik« im Verein mit der oben genannten Firma erzeugt und zur Darstellung verschiedener Farbstoffe, insbesondere von Krystallviolett, Victoriablau und Auramin verwendet.

Ich trete hier nur auf das Auramin ein. Dieser rein gelb tingirende Farbkörper, welcher in der Baumwollenfärberei und Druckerei bedeutende Verwendung findet, ist erst im Jahre 1884 bekannt geworden. Seine Gewinnung — durch Erhitzen des Tetramethyldiamidobenzophenons mit Salmiak und Extraction des Schmelzproductes — wird beschrieben im D. R.-P. No. 29060 der Badischen Anilin- und Sodafabrik vom 11. März 1884: »Verfahren zur Darstellung gelber, orangerother und brauner Farbstoffe, genannt Auramine, durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die tetraalkylirten Diamidobenzophenone«. Ein Zusatzpatent (No. 38433, 3. Juni 1886) giebt an, dass statt der Ammoniumsalze Acetamid zur Auraminbildung verwendet werden kann.

Nach einem D. R.-P. No. 31936 von Ewer und Pick in Berlin: »Verfahren zur Darstellung gelber bis braungelber Farbstoffe durch Einwirkung von Harnstoffen auf aromatische Amine und tetraalkylirte Benzophenone« tritt überall dort Auraminbildung ein, wo Cyansäure, Harnstoffe oder Abkömmlinge derselben mit aromatischen Aminen zusammentreffen, welche eine Condensation ermöglichen.

Ferner sollen nach einem französischen Patent vom April 1886: »Préparation des amidodérivés alkylés de l'acide thiobenzoique et de la thiobenzophénone et de matières colorantes jaunes, oranges, brunes,

[1]) Diese Berichte IX, 716.

violettes, bleues et vertes«, Kern, den besprochenen Farbstoffen ähnliche Pigmente durch directe Behandlung der Tetraalkyldiamidothioketone mit Ammoniak oder den entsprechenden aromatischen Aminen erhalten werden.

Obschon die Auramine und zwar namentlich die einfachste der hierher gehörenden Substanzen, das Auramin par excellence, grosse industrielle Bedeutung erlangt haben, so sind sie in theoretischer Hinsicht, wie es scheint, doch noch völlig unerforscht.

Unter solchen Umständen war von Industriellen der Farbstoffbranche eine einlässlichere Untersuchung der Auramine gewünscht worden und ich habe auf Veranlassung des Hrn. Professor Merz dieselbe übernommen.

Doch erschien es für angezeigt, noch vor obiger Untersuchung mehr Erfahrungen über das Ausgangsmaterial zu den Auraminen, das Tetramethyldiamidobenzophenon, zu sammeln, weil Michler diesen Körper nur ganz kurz beschreibt.

Tetramethyldiamidobenzophenon,
$CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 = C_{17}H_{20}N_2O$.

Das von der »Gesellschaft für chemische Industrie« zur Verfügung gestellte Product war, wie auch Michler für noch nicht völlig reines Präparat angiebt, mit einem blauen Farbstoff durchzogen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Alkohol erhielt ich silberglänzende, weisse Blättchen, welche bei 172—174° und schliesslich bei 172—172.5° schmolzen.

Der Schmelzpunkt des Tetramethyldiamidobenzophenons ist von Michler zu 179° und in neuester Zeit von Baither zu 178° angegeben worden.

Die Tetramethylbase ist in Wasser unlöslich, mittelmässig löslich in Alkohol, nur sehr wenig löslich in Aether, aber sehr leicht in warmem Benzol.

Hydrochlorat, $C_{17}H_{20}N_2O . 2HCl$.

Dargestellt durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Auflösung des Ketons in Benzol; es entstand hierbei sofort ein weisser käsiger Niederschlag, der abfiltrirt, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen, dann durch Krystallisation aus warmem Alkohol in kleinen weissen, radial gruppirten Prismen erhalten wurde.

Chlorgehalt des über Schwefelsäure getrockneten Salzes:

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Chlor	20.83	20.27 pCt.

Das aus der Benzollösung des Tetramethyldiamidobenzophenons gefällte Hydrochlorat zerfloss, im Gegensatz zur krystallisirten Verbindung, schnell an der Luft und färbte sich zugleich gelb. In wenig

Wasser löste sich das Hydrochlorat vollständig mit röthlicher Farbe. Beim Stehen dieser Lösung jedoch oder auf Zusatz von mehr Wasser entstand freies Tetramethyldiamidobenzophenon, welches flockig ausfiel, allmählich aber in silberglänzende Blättchen überging. Der abfiltrirte und mit Wasser erschöpfend ausgewaschene Niederschlag gab an ammoniakhaltiges Wasser nur noch Spuren von Chlor ab, so zwar, dass Silbernitrat in dem mit Salpetersäure versetzten Filtrat nicht mehr als ein schwaches Opalisiren hervorrief.

Platindoppelsalz, $C_{17}H_{20}N_2O . H_2PtCl_6$.

Zu einer alkoholischen salzsäurehaltigen Lösung von Tetramethyldiamidobenzophenon wurde eine gleichfalls alkoholische Platinchloridlösung gesetzt; sofort bildete sich ein zuerst flockiger, nach einigem Stehen körnig-krystallinisch werdender, hellgelb gefärbter Niederschlag, den ich nach dem Waschen mit Alkohol bei 80—90° trocknete und einer Platinbestimmung unterwarf.

Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O . H_2PtCl_6$		Gefunden
Platin	28.69	28.54 pCt.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser gar nicht und in Alkohol nur wenig löslich. [1])

Pikrat, $C_{17}H_{20}N_2O . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dargestellt durch Vermischen alkoholischer Lösungen des Tetramethyldiamidobenzophenons und von Pikrinsäure. Ein Theil des Pikrats schied sich sofort in orangefarbenen Flocken aus, ein anderer Theil krystallisirte aus dem zunächst eingeengten Filtrat. Die vereinigten Theile sind durch Krystallisation aus warmem Alkohol in purpurrothen, radial gruppirten kleinen Prismen erhalten worden.

Pikrinsäure- und Ketongehalt des über Schwefelsäure getrockneten Präparates (nach üblichem Verfahren bestimmt):

Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O . C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
Pikrinsäure	46.08	45.85 pCt.
Keton	53.92	54.15 »

In kaltem Wasser ist das Pikrat unlöslich, in heissem sehr wenig löslich; in heissem Alkohol löst es sich mittelmässig. Schmelzpunkt der krystallisirten Verbindung 156—157°.

Noch sei mir erlaubt, hier, bevor ich zu den Auraminen übergehe, folgende Bemerkung über die Nomenclatur einzuschalten, welche

[1]) Michler schon gedenkt dieses Doppelsalzes, giebt jedoch den von der Theorie verlangten Platingehalt irrthümlicher Weise zu 27.48, statt zu 28.69 pCt. an, und scheint die von ihm untersuchte Verbindung nicht unverändert gewesen zu sein.

zur Vermeidung von Missverständnissen beitragen wird. Das Auramin des Handels ist nämlich das salzsaure Salz einer Farbbase, welche ich weiter unten näher beschreibe und — der Einfachheit fernerer Benennungen halber — kurzweg Auramin heisse; das käufliche Auramin wäre darnach als salzsaures Auramin anzusprechen. Ich reservire also allgemein die Bezeichnung »Auramine« für die Farbbasen, welche im Verlaufe dieser Arbeit abgehandelt sind.

Ich bereitete mir das

salzsaure Auramin

(das Auramin des Handels, zugleich das einfachste Glied der Auraminreihe)

$$\begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C = NH.HCl = C_{17}H_{21}N_3.HCl \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array}$$

nach den Angaben, wie sie in der Patentschrift der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, deren ich in der Einleitung gedacht habe, verzeichnet sind.

Gleiche Theile von Tetramethyldiamidobenzophenon, Salmiak und Chlorzink, gut gemengt, wurden in einer Porzellanschale auf dem Oelbade auf 150—160° erwärmt. Schon unter 100° begann das Gemenge zu schmelzen und die ganze Masse nahm eine sehr dunkelgelbe bis braune Farbe an, welche während des Verlaufs der Operation noch intensiver wurde. Nach ca. 1½—2 Stunden war die Farbstoffbildung beendet, was man daran erkennt, dass sich eine Probe des Schmelzproductes nahezu vollständig in Wasser löst.

$$\begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ CO \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} + NH_4Cl = H_2O + \begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C = NH.HCl \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array}$$

Die nach dem Erkalten fest gewordene Schmelze wurde gepulvert, vom Chlorzink und überschüssigem Salmiak mit etwas kaltem, salzsäurehaltigem Wasser befreit und endlich der Farbstoff in warmem Wasser aufgenommen. Aus der gelben, zunächst filtrirten Lösung schied sich das salzsaure Auramin beim Eintragen von Kochsalz in Flocken aus, die abfiltrirt und durch Krystallisation aus 60—70° warmem Wasser in sehr schönen, gelben, goldglänzenden Blättchen erhalten wurden. Höhere Temperatur als eben angegeben oder gar das eigentliche Kochen mit Wasser sind zu vermeiden, weil anderenfalls viel Tetramethyldiamidobenzophenon regenerirt wird und sich ausscheidet. Ich habe die Lösung so wie so stets unmittelbar vor der Krystallisation filtrirt. Die bei ca. 40° getrockneten Krystalle wurden der Analyse unterworfen. Sie erleiden übrigens, wie spätere Versuche ergaben, auch bei 100° noch keine weitere Gewichtsabnahme.

	Ber. für $C_{17}H_{21}N_3 . HCl$	Gefunden I.	II.	
Kohlenstoff	67.22	66.89	67.12	pCt.
Wasserstoff	7.25	7.53	7.41	»
Stickstoff	13.84	13.46	13.61	»
Chlor	11.69	—	11.35	»
	100.00		99.49	pCt.

Krystallwassergehalt der lufttrockenen Substanz:

Berechnet für 1 Molekül Wasser	Gefunden
5.60	5.23 pCt.

Das salzsaure Auramin löst sich in kaltem Wasser schwer, bedeutend leichter in Alkohol, krystallisirt aber aus diesem weniger schön als aus Wasser. Bei 265—280° scheidet die salzsaure Farbbase Kohle aus, ohne deutlich ersichtlich zu schmelzen. Auch verdünnte Mineralsäuren zersetzen das salzsaure Auramin bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit, beim Erwärmen aber fast augenblicklich unter Rückbildung des Tetramethyldiamidobenzophenons; die anfangs intensiv gelb gefärbte Lösung entfärbt sich vollkommen. Das aus einer solchen farblos gewordenen Lösung mit Ammoniak gefällte Tetramethyldiamidobenzophenon krystallisirte aus Weingeist in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 172—174° und bildete mit Pikrinsäure eine rothe Verbindung, während das Pikrat des Auramins gelb gefärbt ist.

Bereits früher wurde erwähnt, dass schon beim Erwärmen und namentlich Kochen des salzsauren Auramins auch in rein wässeriger Lösung Tetramethyldiamidobenzophenon entsteht. Ich erhielt aus 0.4263 g salzsaurem Auramin bei einstündigem, rückfliessendem Sieden mit 85 ccm Wasser (die circa 200 fache Gewichtsmenge) 0.1955 g dieses Ketons, das sind 51.9 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Das salzsaure Auramin tingirt tannirte Baumwolle rein gelb und diese Färbung ist verhältnismässig recht säurebeständig. Da solche Eigenschaft — wie bereits gezeigt — dem Farbstoff allein vollkommen abgeht, so scheint die Faser mit dem beim Färben auf ihr gebildeten Tannat des Auramins eine wichtige Rolle zu spielen.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{21}N_3)_2H_2PtCl_6$.

Vermischt man wässerige Lösungen von salzsaurem Auramin und Platinchlorid, so entsteht ein orangefarbener, körnig-krystallinischer Niederschlag, der gut gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Platin- und Stickstoffbestimmung:

	Ber. für obige Formel	Gefunden		
Platin	20.61	20.45	21.14	pCt.
Stickstoff	8.91	8.18	—	»

Das Auraminplatindoppelsalz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Anfänglich hatte ich versucht, dieses Doppelsalz aus alkoholischer Lösung darzustellen, doch ist mir dies — wie nachstehende Analysen zeigen — nicht gelungen.

Vereinigte alkoholische Lösungen von salzsaurem Auramin und von Platinchlorid schieden einen intensiv gelben, körnigkrystallinischen Körper aus, der aber beim Stehen seine Farbe zusehends in eine ganz hellgelbe umwandelte. Darauf wurde filtrirt, mit vielem salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, um in Folge von Zersetzung etwa ausgefallenen Platinsalmiak zu entfernen, über Schwefelsäure getrocknet und die Platinbestimmung I ausgeführt.

Bei einer zweiten Probe filtrirte ich den soeben erhaltenen Niederschlag rasch ab, verfuhr im übrigen wie vorhin und fand die Platinmenge sub II.

	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O \cdot H_2PtCl_6$	Gefunden I.	II.
Platin	28.69	29.35	26.55 pCt.

Demgemäss erhält man beim Ausfällen einer Lösung des salzsauren Auramins in Alkohol mit Platinchlorid wenigstens in der Hauptsache nicht das Doppelsalz der Farbbase, sondern dasjenige des Tetramethyldiamidobenzophenons.

$$\text{Auramin, } \begin{array}{c} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C} = NH \\ \dot{C}_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} = C_{17}H_{21}N_3.$$

Auf Zusatz von Ammoniak zu einer wässerigen und mit Eis gekühlten Lösung des salzsauren Auramins (gute Kühlung erforderlich, um der Rückbildung von Tetramethyldiamidobenzophenon zu begegnen) schied sich ein flockiger, kaum gelblich gefärbter Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltrirt, abgewaschen und in kaltem Alkohol aufgenommen, aus welcher Lösung bei freiwilligem Eindunsten citronengelbe Blättchen anschossen.

Stickstoffgehalt der schwefelsäuretrockenen Verbindung:

	Ber. für $C_{17}H_{21}N_3$	Gefunden	
Stickstoff	15.73	15.47	15.29 pCt.

Das Auramin ist unlöslich in Wasser und Aether, mittelmässig löslich in Alkohol. Aus der in Alkohol gelösten Base konnte ich durch Zusatz der theoretisch verlangten Menge Salzsäure und darauf folgende Fällung mit Aether das salzaure Auramin wiederherstellen, welches aus warmem Wasser in den bekannten, charakteristischen, goldglänzenden Blättchen anschoss.

Pikrat des Auramins, $C_{17}H_{21}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Beim Zusammengiessen alkoholischer Lösungen des Auramins und von Pikrinsäure scheiden sich feine gelbe Blättchen des gewünschten Pikrates aus. Die abfiltrirten und mit Wasser gewaschenen Krystalle wurden bei 50—60° getrocknet; sie färbten sich hierbei orange.

Ber. für $C_{17}H_{21}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
Stickstoff	16.94	16.61 pCt.

Das Pikrat ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser spurenweise, in kaltem Alkohol schwer, in heissem dagegen mittelmässig löslich. Es scheint zwischen 230—236° zu schmelzen.

Oxalat des Auramins, $(C_{17}H_{21}N)_2H_2C_2O_4$.

Die hellgelbe Lösung des Auramins in Alkohol färbte sich auf Zusatz einer gleichfalls alkoholischen Oxalsäurelösung intensiv gelb. Nach einiger Zeit krystallisirten kleine, orangegelbe Nädelchen aus, welche mit Alkohol gewaschen, dann bei ca. 30—40° getrocknet wurden.

Elementaranalyse:

Berechnet für $(C_{17}H_{21}N_3)_2 . H_2C_2O_4$		Gefunden
Kohlenstoff	69.23	69.00 pCt.
Wasserstoff	7.05	7.51 »
Stickstoff	13.46	13.02 »

Das Oxalat ist in Wasser spärlich, in warmem Alkohol mittelmässig löslich. Es schmilzt bei 193—194° und entwickelt zugleich Gas.

Hydrochlorat des Phenylauramins:

$$\begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C}:N.C_6H_5.HCl = C_{23}H_{25}N_3.HCl. \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array}$$

Durchaus trockenes Auramin wurde mit Anilin zu einem dünnen Brei angerührt. Diesen habe ich in einer Porzellanschale im Oelbade langsam erwärmt; schon bei 60—70° trat deutliche Rothfärbung ein. Als die Temperatur höher stieg, fand Ammoniakentwicklung statt, am reichlichsten bei circa 130°; bei 175—180° hörte sie ganz auf.

Die ursprünglich leichtflüssige Schmelze war ganz zähe geworden, hatte eine dunkle, rothbraune Farbe mit bläulichem Metallglanz angenommen und erstarrte beim Erkalten zu einer ausgesprochen krystallinischen Masse.

Ich habe diese zerrieben, vom überschüssigen Anilin mit Aether befreit und die zurückgebliebene rothe Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

Elementaranalyse:

	Berechnet für $C_{23}H_{25}N_3 . HCl$	Gefunden
Kohlenstoff	72.72	72.49 pCt.
Wasserstoff	6.85	7.36 »
Stickstoff	11.07	10.89 »
Chlor	9.36	9.69 »
	100.00	100.43 pCt.

Hiernach hatte folgende Reaction stattgefunden:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ \dot{C} : NH . HCl \\ \dot{C}_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{array} + C_6H_5 . NH_2 = NH_3 + \begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C} : NC_6H_5 . HCl. \\ \dot{C}_6H_4N(CH_3)_2 \end{array}$$

Das salzsaure Phenylauramin ist in reinem Wasser nur mittelmässig löslich, reichlicher in essigsäurehaltigem Wasser und in Alkohol.

Die wässerige Lösung des Salzes trübt sich, analog derjenigen des salzsauren Auramins, schon beim Stehen allmälig durch die Ausscheidung von Tetramethyldiamidobenzophenon und wird durch Mineralsäure in demselben Sinne sehr rasch zersetzt.

1.1636 g schwefelsäuretrockenes, salzsaures Phenylauramin wurden mit 300 ccm Wasser und 5 ccm Normal-Salzsäure vermischt. Nach 10—15 Minuten hatte sich die anfänglich intensiv rothe Lösung fast vollständig entfärbt. Auf Zusatz von Soda schied sich in weissen Flocken Tetramethyldiamidobenzophenon aus, welches vom mitentstandenen Anilin durch Destillation mit Wasser befreit, dann abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet wurde. — Gewicht der Ketonbase 0.8143 g oder 69.98 pCt. von demjenigen des angewandten salzsauren Auramins statt theoretisch verlangter 70.62 pCt. — Das noch aus Weingeist umkrystallisirte Tetramethyldiamidobenzophenon hatte alle Eigenschaften der normalen Verbindung. — Im oben erwähnten wässerigen Destillat wurde Anilin mit den üblichen Farbenreactionen nachgewiesen.

Ich habe das salzsaure Phenylauramin auch direct aus dem Tetramethyldiamidobenzophenon durch Zusammenschmelzen mit salzsaurem Anilin in guter Ausbeute erhalten. Doch entsteht jene Verbindung noch glatter aus dem salzsauren Auramin mit Anilin, und ist diese Bereitungsweise wegen ihrer Einfachheit für Laboratoriumszwecke vorzuziehen, weshalb ich auf die Beschreibung des andern Verfahrens nicht näher eintrete.

Platindoppelsalz des Phenylauramins, $(C_{23}H_{25}N_3)_2H_2PtCl_6$.

Vereinigte wässerige Lösungen von salzsaurem Phenylauramin und von Platinchlorid gaben sofort einen prachtvoll purpurrothen, flockigen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Berechnet für $(C_{23}H_{25}N_3)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Platin	17.75	17.80 pCt.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser wenig, in Alkohol mittelmässig löslich, konnte aber nicht deutlich krystallisirt erhalten werden, sondern schied sich in dunkelrothen, anscheinend amorphen Flocken wieder aus.

Aus dem salzsauren Phenylauramin isolirte ich das

$$\text{Phenylauramin:}\quad \begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C}:NC_6H_5 \\ \dot{C}_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} = C_{23}H_{25}N_3,$$

indem ich zu seiner stark verdünnten, wässerigen Lösung bei ungefähr 10^0 Ammoniak setzte. Sofort entstand ein schwach orangefarbener, flockiger Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Wasser durch Krystallisation aus warmem Alkohol in graugelben, radial gruppirten Nädelchen erhalten wurde.

Berechnet für $C_{23}H_{25}N_3$		Gefunden
Kohlenstoff	80.47	80.27 pCt.
Wasserstoff	7.29	7.61 »

Das Phenylauramin ist in Wasser und Aether unlöslich, mittelmässig löslich in Alkohol. Schmelzpunktsversuche ergaben, dass es sich schon bei circa 80^0 zu zersetzen anfängt und hierbei in einen festen und flüssigen Theil zerfällt.

Aus dem Säuren gegenüber so unbeständigen Phenylauramin habe ich in derselben Weise wie aus dem Auramin das salzsaure Salz wieder herstellen können.

Pikrat des Phenylauramins, $C_{23}H_{25}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.

Abgewogene Mengen Phenylauramin und Pikrinsäure wurden in Alkohol gelöst und das entstandene Pikrat aus der orangenen Flüssigkeit mit viel Wasser niedergeschlagen und gewaschen. Es bildete tief rothorangene Flocken.

Bestimmung der Pikrinsäure und des Phenylauramins in der schwefelsäuretrockenen Substanz:

Ber. für obige Formel		Gefunden
Pikrinsäure	40.04	40.11 pCt.
Phenylauramin	59.96	59.36 »

In Wasser ist das Pikrat nur spurenweise löslich, dagegen reichlich in Alkohol, aber es konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Beim Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade schied es sich als ein dunkelrothes Oel aus, welches beim Erkalten zu einer harten, homogenen Masse erstarrte.

$$\text{Tolylauramin, } \begin{array}{c} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C} : NC_6H_4 . CH_3 \\ \dot{C}_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} = C_{24}H_{27}N_3.$$

Das salzsaure Salz dieser Farbbase wurde durch Erhitzen von salzsaurem Auramin mit *p*-Toluidin erhalten. Gleich als das *p*-Toluidin geschmolzen war, nahm das Gemisch eine dunkelrothe Farbe an und trat Ammoniakentwicklung ein; sie hielt ungefähr eine Stunde an, während welcher Zeit ich die Temperatur auf 160° erhöht hatte. Das teigartige Produkt erstarrte beim Erkalten vollständig zu einer feinkörnig krystallinischen Masse und diese wurde genau nach dem bei der Darstellung des salzsauren Phenylauramins benutzten Verfahren verarbeitet. Das hierbei erhaltene salzsaure Tolylauramin hat nahezu identische Eigenschaften mit dem salzsauren Phenylauramin, doch färbt es tannirte Baumwolle um etwas dunkler.

Platindoppelsalz des Tolylauramins, $(C_{24}H_{27}N_3)_2H_2PtCl_6$.

Versetzt man die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit alkoholischem Platinchlorid, so scheiden sich sofort rothe Flocken aus. Sie wurden nach dem Waschen mit Alkohol im Exsiccator getrocknet.

Platinbestimmung.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	17.30	17.45 pCt.

Das Platindoppelsalz löst sich kaum in Wasser, wenig in Aether, aber ziemlich leicht in warmem Alkohol. Beim freiwilligen Eindunsten der alkoholischen Lösung schied es sich wieder in Flocken aus.

$$\text{Toluylenauramin, } \begin{array}{c} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}}{>}C_6H_3 . CH_3 \\ | \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} = C_{24}H_{28}N_4.$$

Aehnlich wie einsäurige Amine wirken auf das salzsaure Auramin auch mehrwehrtige Basen, so das sogenannte *o*-Toluylendiamin (genauer *m*-*p*-Toluylendiamin) ein.

Beim Zusammenschmelzen des Auraminsalzes mit dem Diamin bildete sich Ammoniak und trat Rothbraunfärbung ein; nach ca. einer Stunde war die Temperatur auf 180° gestiegen, aber die Schmelze trotzdem beinahe fest geworden und die Ammoniakentwicklung hatte aufgehört. Das erkaltete, harte, rothbraune bis fast schwarze Reactionsprodukt verarbeitete ich nach früher angegebenem Verfahren, löste übrigens das gereinigte salzsaure Toluylenauramin schliesslich in verdünnter Essigsäure und fällte die Farbbase aus der tiefbraunen

Lösung mit Ammoniak. Der grünlichgelbe, flockige Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und durch Krystallisation aus lauwarmem Alkohol in kleinen braunen Blättchen erhalten.

Angewandt zur Elementaranalyse über Schwefelsäure getrocknete Substanz.

	Ber. für $C_{24}H_{28}N_4$	Gefunden	
Kohlenstoff	77.42	77.12	77.40 pCt.
Wasserstoff	7.53	7.95	7.74 »
Stickstoff	15.05	14.92	— »
	100.00	99.99	

Die braune Lösung des Toluylenauramins in verdünnter Essigsäure scheidet unter Entfärbung in der Kälte nach längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, weisses, flockiges Tetramethyldiamidobenzophenon ab. Mineralsäuren fördern diese Zersetzung, aber sie geht doch, soweit man nach der Zeitdauer für die Entfärbung urtheilen kann, etwas langsamer vor sich, als bei den schon abgehandelten Auraminen.

Seide und tannirte Baumwolle wurden durch die schwach essigsaure Lösung der Toluylenbase rothbraun gefärbt.

Das Hydrochlorat des Toluylenauramins ist wenig beständig. Versetzt man die hellgelbbraune Lösung der Farbbase in Alkohol mit der doppelt molecularen Salzsäuremenge, so wird sie sofort rothbraun. Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols schossen ganz feine, braun gefärbte Nädelchen an.

Die Krystalle färbten sich beim Trocknen über Schwefelsäure immer heller, zerfielen schliesslich vollständig und verloren den grössten Theil ihres Chlorwasserstoffes, weshalb auf eine Analyse verzichtet wurde.

Platindoppelsalz, $C_{24}H_{28}N_4 . H_2PtCl_6$.

Vermischte alkoholische Lösungen von Platinchlorid und der salzsauren Farbbase gaben sofort einen ziegelrothen, sehr feinkörnigen, krystallinischen Niederschlag, welcher mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Platinbestimmung.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	24.88	24.46 pCt.

In warmem Alkohol ist das Platindoppelsalz mittelmässig, in Wasser und ebenso in Aether kaum löslich.

Pikrat, $C_{24}H_{28}N_4 . 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dargestellt durch Vermischen von 1 Molekül Toluylenauramin mit 2 Molekülen Pikrinsäure in alkoholischer Lösung. Aus der tiefbraun

gewordenen Flüssigkeit fällte überschüssiges Wasser orangefarbene Flocken, welche vollkommen ausgewaschen wurden. Krystallisationsversuche hatten keinen Erfolg.

Gehalt des Pikrats an Säure und Base.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Pikrinsäure	55.18	55.41 pCt.
Farbbase	44.82	44.32 »

In Wasser löst sich das Pikrat fast gar nicht, in warmem Alkohol mittelmässig. Die alkoholische Lösung schied beim Einengen auf dem Wasserbade ein dunkelbraunes Oel ab, welches amorph erstarrte, beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols wurden rothe Flocken erhalten.

Bei der Reaction des salzsauren Auramins mit dem *o*-Toluylendiamin konnte 1 Molekül des Diamins entweder auf 1 oder auf 2 Moleküle jener Verbindung einwirken. Die Untersuchung der neuen Base und ihrer Salze beweist genugsam, dass der erste Vorgang stattgefunden hat, also gilt (immerhin von der Möglichkeit eines polymeren Condensationsproductes abgesehen) folgende Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C}:NH \\ \dot{C}_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + C_7H_6(NH_2)_2 = \begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C}<^{NH}_{NH}>C_7H_6 \\ \dot{C}_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + NH_3.$$

Bei der Synthese des *o*-Toluylenauramins findet, wie bei so manchen Metamorphosen der Orthoverbindungen, eine Ringbildung statt. Die Muthmaassung aber, dass ein derartiges Auramin viel säurebeständiger sein würde, als andere Auramine, hat sich nicht bestätigt.

Um zu erkennen, wie sich Diamine der Fettreihe an der Auraminbildung betheiligen, stellte ich das

Aethylenauramin

dar. Seine Untersuchung ergab, dass es dem *o*-Toluylenauramin analog constituirt ist und ihm somit nachstehende Structurformel zukommt:

$$\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C}\begin{matrix} \diagup NH.CH_2 \\ \diagdown NH.\dot{C}H_2 \end{matrix} \\ \dot{C}_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} = C_{19}H_{26}N_4.$$

Das salzsaure Auramin wurde mit Aethylendiamin (genauer Aethylendiaminhydrat) zu einem dicken Brei angerührt und langsam erhitzt, bis die bald eingetretene Ammoniakentwicklung (gegen 100—110°) wieder aufgehört, auch die anfangs dünnflüssig gewordene Reactionsmasse sich wieder verdickt hatte. Die Masse wurde wie üblich verarbeitet und schliesslich aus ihrer intensiv orangefarbenen Lösung in verdünnter Essigsäure mit Ammoniak das Aethylenauramin gefällt. Den flockigen, wenig gefärbten Niederschlag habe ich aus warmem

Alkohol in gelblichen Krystallblättchen erhalten und diese nach dem Trocknen im Exsiccator analysirt.

	Ber. für $C_{19}H_{26}N_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	73.55	73.32	73.40 pCt.
Wasserstoff	8.39	8.28	8.31 »
Stickstoff .	18.06	—	17.45 »
	100.00		99.16 pCt.

In Wasser ist die Aethylenbase unlöslich, in warmem Alkohol mittelmässig löslich, mit röthlich gelber Farbe. Die schwach essigsaure Lösung scheidet, wie solche Lösungen anderer Auramine, schon in der Kälte und rascher beim Erwärmen Tetramethyldiamidobenzophenon aus. Mineralsäuren bringen auch hier rasche Zersetzung.

Tannirte Baumwolle und Seide werden durch die essigsaure Lösung gelb gefärbt, mit einem Stich ins Röthliche.

Ein Hydrochlorat des Aethylenauramins liess sich ebenso darstellen, wie die entsprechende Verbindung des Toluylenauramins, war aber nicht weniger unbeständig. Die schönen gelben Nadeln zersetzten sich auch im Exsiccator, unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

Platindoppelsalz, $C_{19}H_{26}N_4 . H_2PtCl_6$.

Dieses Doppelsalz wird aus einer alkoholischen Lösung des salzsauren Aethylenauramins mit Platinchlorid in orangefarbenen Flocken gefällt.

Platingehalt des schwefelsäuretrockenen Niederschlags

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	27.02	26.76 pCt.

Löst sich nicht in Wasser und Aether, ziemlich reichlich in warmem Alkohol, scheidet sich daraus wieder in amorphen Flocken aus.

Pikrinsaures Salz, $C_{19}H_{26}N_4 . 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vereinigte alkoholische Lösungen des Aethylenauramins und der Pikrinsäure gaben bei genügender Concentration sofort einen gelben flockigen Niederschlag. Aus dem Filtrat wurde durch Wasser gleich beschaffene Substanz gefällt.

Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Pikrats.

	Ber. für obige Formeln	Gefunden
Pikrinsäure	59.64	60.06 pCt.
Base . .	40.36	39.72 »

Das Pikrat ist in Wasser nur spurenweise, dagegen in Alkohol ziemlich erheblich löslich. Krystallisationsversuche vergeblich. Beim freiwilligen Eindunsten der alkoholischen Lösung wurde es wieder flockig, beim Eindunsten auf dem Wasserbade als Oel ausgeschieden.

Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Auramine.

Wie bereits erwähnt wurde, zersetzen sich die verschiedenen Auramine beim Erhitzen mit Wasser in Ammoniak oder Amine und in das Tetramethyldiamidobenzophenon.

Aller Wahrscheinlichkeit nach musste Schwefelwasserstoff auf die Auramine in analoger Weise einwirken, also unter Bildung des dem obigen Benzophenon entsprechenden Thioketons und im Uebrigen der gleichen anderen Körper.

Leitet man durch die schwach gelbe, alkoholische Lösung des gewöhnlichen Auramins bei 60° Schwefelwasserstoff, so tritt nach einigen Minuten Rothfärbung ein, welche in etwa einer halben Stunde ihr Maximum erreicht hatte. Die purpurroth gewordene Lösung schied beim Erkalten dunkelrothe, abgeplattete Nädelchen bis Spiesse ab, welche mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen bei ca. 60° auf ihren Schwefelgehalt untersucht wurden.

Dieser Gehalt stimmte auf denjenigen eines Tetramethyldiamidothiobenzophenons: $CS[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 = C_{17}H_{20}N_2S$.

	Berechnet	Gefunden	
Schwefel	11.27	10.82	11.23 pCt.

Ich bereitete das

Platindoppelsalz

dieses Thiophenons, indem ich zu seiner röthlich gefärbten Lösung in verdünnter Salzsäure Platinchlorid setzte. Sofort entstand ein violettschwarzer, flockiger Niederschlag, welchen ich mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet habe.

Platinbestimmung:

	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2S . H_2PtCl_6$	Gefunden
Platin	28.04	28.17 pCt.

Das Platindoppelsalz löst sich nicht in Wasser und Aether, schwer in Alkohol, aber leicht in überschüssiger Salzsäure mit purpurrother Farbe. Beim Erwärmen entfärbt, beziehungsweise zersetzt sich die purpurrothe Lösung unter Ausscheidung von schwarzem Schwefelplatin.

Nach den eben mitgetheilten Resultaten war in der That Tetramethyldiamidothiobenzophenon [1]) entstanden und wirkt der Schwefelwasserstoff auf das Auramin im Sinne folgender Gleichung ein:

$$\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C} = NH \\ \dot{C}_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2S = NH_3 + \begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C}S \\ \dot{C}_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

[1]) Das Tetramethyldiamidobenzophenon kann nach einem D. R.-P. 37730 vom 18. März 1886 des Herrn Kern auch analog dem Tetramethyldiamidobenzophenon durch Einwirkung von Kohlenstoffsulfochlorid auf Dimethylanilin erhalten werden.

Das hier angenommene Ammoniak liess sich in der Mutterlauge des auskrystallisirten Thioketons leicht nachweisen.

Ausbeute an Tetramethyldiamidothiobenzophenon sehr befriedigend. Ich erhielt auf 2 g Auramin 2.02 g Thiophenon statt verlangter 2.14 g.

Das Tetramethyldiamidothiobenzophenon [1]) löst sich nicht in Wasser und keineswegs reichlich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die beiden letzten Lösungen fluoresciren von Roth in's Grüne. Schmelzpunkt zweier besonders sorgfältig dargestellter Präparate 163—164° und 164—165°, sonst circa 164—166°. Oefteres Umkrystallisiren des Thioketons ist, wie es scheint, von geringer Zersetzung begleitet und erhöht sich dessen Schmelzpunkt langsam. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren oder Erhitzen mit Wasser unter Verschluss auf 110—120° geht das Tetramethyldiamidothiobenzophenon in Schwefelwasserstoff und in Tetramethylbenzophenon über, welches sich am Habitus der Krystallisation und durch den Schmelzpunkt leicht identificiren liess.

Ganz nach Art des gewöhnlichen Auramins wird in 60° warmer Lösung auch sein phenylirtes Derivat durch Schwefelwasserstoff zersetzt, also unter Bildung des Tetramethyldiamidothiobenzophenons und von Anilin. Ich habe schliesslich die dunkelroth gewordene Lösung bei gelinder Wärme eingedampft und den Rückstand mit etwas Aether extrahirt. Letzterer, abgedunstet, hinterliess Oeltropfen vom Verhalten des Anilins (Chlorkalkreaction u. s. w.). Der vom Aether nicht aufgenommene Körper krystallisirte aus warmem Alkohol in kleinen rothen Nadeln bis Spiessen vom Schmelzpunkt 164—166° und war offenbar das Tetramethyldiamidothiobenzophenon.

Erhalten auf 3 g Phenylauramin 2.15 g Thioketon, berechnet 2.49 g.

Ganz analog wie das Auramin und Phenylauramin zersetzt der Schwefelwasserstoff in ihrer warmen alkoholischen Lösung auch das *p*-Tolylauramin und Aethylenauramin, also unter Bildung von Tetramethyldiamidothiobenzophenon und von *p*-Toluidin, beziehungsweise Aethylendiamin.

---

[1]) Die hier mitgetheilte Abhandlung ist so gut wie vollständig ein Auszug meiner im April lfd. Jahres der philosophischen Facultät hiesiger Universität eingereichten Inauguraldissertation. Seit dieser Zeit ist das Tetramethylthiobenzophenon auch von Hrn. O. Baither, diese Berichte XX, 1731, untersucht worden, dessen Angaben von den meinigen in mehreren Punkten abweichen; so wird der Schmelzpunkt des Thioketons viel höher, zu 202—203°, angegeben und hat die Darstellung eines Platindoppelsalzes nicht gelingen wollen. Ohne Zweifel war das von Baither untersuchte Thioketon nicht nach dem von mir benutzten Verfahren dargestellt worden und kommen hier vielleicht Verschiedenheitsursachen in's Spiel, ähnlich denen, welche von Nietzki und Witt, diese Berichte VII, 1403, sowie von Will und Pukall, ibid. XX, 1125, beobachtet worden sind.

Das *p*-Toluidin wurde vom Thioketon nicht anders getrennt als das Anilin, das Aethylendiamin, nach identischem Einleitungsverfahren, dagegen unter Anwendung von Wasser. Beim Schütteln des wässerigen Auszuges mit Acetessigäther entstand ein weisser flockiger Niederschlag, welcher aus Alkohol in feinen weissen Nadeln bis Prismen vom Schmelzpunkt 126—127° anschoss und hiernach zweifellos das Condensationsproduct des Acetessigäthers mit dem Aethylendiamin[1]) war.

Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Auramine.

Nach den Erfahrungen über das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zu organischen Verbindungen mit der Gruppe $\leftrightarrows$NR, war vorauszusetzen, dass jener Körper im Sinne folgender Gleichung auf das Auramin einwirken würde:

$$\begin{matrix} C_6H_4 . N(CH_3)_2 & & & & C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C:NH & + CS_2 & = HSCN & + & C:S \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 & & & & C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Das Auramin färbt sich im Contact mit Schwefelkohlenstoff sehr bald roth; in etwa 6 Stunden ist die Reaction beendet und die ganze Mischung, falls nur wenig Schwefelkohlenstoff genommen wurde, krystallinisch erstarrt. Beim freiwilligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs erhielt ich neben den dunkelrothen Krystallen des Tetramethyldiamidothiobenzophenons gelblich gefärbte, gruppenweise vertheilte kleine Nädelchen — eine Verbindung des Thioketons mit Rhodanwasserstoffsäure. Behandelt man nämlich die Krystallmischung mit ammoniumcarbonathaltigem Wasser und setzt zum Auszug überschüssige Salzsäure, dann Eisenchlorid, so tritt die für jene Säure charakteristische blutrothe Färbung sofort ein.

Auramin und Schwefelkohlenstoff haben also in der That nach Erwartung reagirt.

Viel schwieriger als das Auramin selbst wird durch den Schwefelkohlenstoff das Phenylauramin angegriffen. Nach 10stündigem Erhitzen der Mischung am Rückflusskühler war die Reaction noch unvollendet. Ich erhielt beim Umkrystallisiren der vom Schwefelkohlenstoff befreiten Masse aus Alkohol neben den purpurrothen, charakteristischen Krystallen des Tetramethyldiamidothiobenzophenons die nur wenig gefärbten Nädelchen des Phenylauramins. Dagegen war das Phenylauramin nach 5stündigem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf circa 150° vollständig umgewandelt worden. Geringer Druck im Verschlussrohr. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb dunkelrothes, deutlich nach Phenylsenföl riechendes Thioketon

---

[1]) Mason, diese Berichte XIX, 274.

zurück. Und in der That destillirte mit Wasserdampf ein Oel über, welches alle Eigenschaften jener Phenylverbindung aufwies. Beobachteter Siedepunkt 219—220°, angegebener 222°.

Phenylauramin und Schwefelkohlenstoff sind also in Tetramethyldiamidothiobenzophenon und Phenylsenföl übergegangen, offenbar gemäss Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ \dot{C} : NC_6H_5 \\ \dot{C}_6H_4 . N(CH_3) \end{array} + CS_2 = C_6H_5N : CS + \begin{array}{l} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ \dot{C}S \\ \dot{C}_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{array}$$

Zusammenfassung.

Gegenstand der Untersuchung waren das Auramin des Handels und Substitutionsderivate desselben.

Das Handelsauramin ist das Chlorhydrat einer Base, welche ich, der einfacheren Nomenclatur wegen, selbst Auramin heisse. Die Namenbildung für ihre Substitutionsderivate folgt ohne Weiteres.

Hauptausgangssubstanz bei Darstellung des salzsauren Auramins ist das noch wenig untersuchte Tetramethyldiamidobenzophenon:[1] $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$.

Die von mir benutzte Verbindung bildet silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 172—172.5°. Verhält sich wie eine zweisäurige, schwache Base. Ihr in kleinen weissen Nädelchen krystallisirendes salzsaures Salz, $C_{17}H_{20}N_2O . HCl$, zerfällt mit überschüssigem, auch kaltem Wasser so gut wie vollständig in Chlorwasserstoff und die freie Base.

Platindoppelsalz, $C_{17}H_{20}N_2O . H_2PtCl_6$, und Pikrat, $C_{17}H_{20}N_2O . C_6H_2(NO_2)_3OH$, bilden krystallinische, gefärbte, in Wasser nicht lösliche Körper.

Behufs Darstellung des salzsauren Auramins wurde Tetramethyldiamidobenzophenon, nach industriell benutztem Verfahren, mit Salmiak und Chlorzink zusammengeschmolzen. Das Keton tauscht seinen Sauerstoff um gegen eine Imidgruppe. Das so gebildete salzsaure Auramin krystallisirt aus warmem Wasser in schön goldgelben, glänzenden Blättchen.

Bildungsgleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} + H_2NH . HCl = \begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C} : NH \\ \dot{C}_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} . HCl + H_2O$$

---

[1]) Die HHrn. P. Müller und M. Nathanson sind mit dem einlässlichen Studium dieses Körpers und des Tetramethyldiamidobenzophenons beschäftigt und werden in einiger Zeit Mittheilungen darüber machen. Merz.

Das salzsaure Salz löst sich wenig in kaltem Wasser, reichlich in Weingeist. Es verändert sich leicht und zersetzt sich sogar mit verdünnten Mineralsäuren rasch in der Kälte, sofort beim Erhitzen; auch kochendes reines Wasser wirkt spaltend ein — und zwar in demselben Sinne unter Bildung von Ammoniumsalz und von Tetramethyldiamidobenzophenon (siehe obige Gleichung rückwärts gelesen). Weit säureächter ist das Pigment auf tannirter, von ihm schön gelb gefärbter Baumwolle.

Durch Platinchlorid wird aus der wässerigen Lösung der salzsauren Farbbase ihr orangefarbenes, krystallinisches Doppelsalz niedergeschlagen, aus ihrer alkoholischen Lösung dagegen, wenigstens in der Hauptsache, das Doppelsalz des Tetramethyldiamidobenzophenons.

Ammoniak fällt aus der verdünnten kalten, wässerigen Solution des salzsauren Auramins die freie Base, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C = NH$, in gelben Flocken, welche aus kaltem Alkohol in citronengelben Nadeln krystallisiren.

Das Auramin löst sich nicht in Wasser und Aether, mittelmässig in Alkohol. Seine Salze werden zweckmässig bereitet, indem man zur alkoholischen Lösung die theoretisch verlangte Menge Säure setzt.

Dargestellt wurden das Oxalat, $(C_{17}H_{21}N_3)_2H_2C_2O_4$, und Pikrat, $C_{17}H_{21}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Beides krystallinische, in Wasser wenig bis fast nicht lösliche, in Alkohol mässig lösliche Körper.

Gleich den Guanidinen verhält sich das Auramin wie eine einsäurige Base.

Beim Erhitzen des salzsauren Auramins mit Anilin, *p*-Toluidin, *o*-Toluylendiaminen und Aethylendiamin tritt Ammoniak aus und entstehen die salzsauren Salze des Phenyl-, *p*-Tolyl-, *o*-Toluylen- uud Aethylenauramins.

Beispielsweise Reactionsgleichungen:

$$\begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C}:NH \\ \dot{C}_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} + H_2NC_6H_5 = \begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C}:NC_6H_5 \\ \dot{C}_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} + NH_3$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C}:NH \\ \dot{C}_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} + C_2H_4\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \\ \diagdown NH_2 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \dot{C}<\begin{array}{l} N<^{H} \\ N<_{H} \end{array}>C_2H_4 \\ \dot{C}_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} + NH_3$$

Aus ihren Hydrochloraten wurden die substituirten Auramine (nicht untersucht die *p*-Tolylbase) bei niedriger Temperatur mit Ammoniak abgeschieden. Alle diese Basen krystallisiren.

Die Phenylbase ist graugelb, die Aethylenbase hellgelb, die Toluylenbase braun gefärbt. Säuren gegenüber verhalten sich das

Phenyl- und *p*-Tolylauramin nur einwerthig, das Aethylen- und Toluylenauramin zweiwerthig.

Durch überschüssige, auch kalte und verdünnte Mineralsäuren werden die vier Auramine, resp. ihre zunächst entstandenen, stark gefärbten Salze zersetzt unter Entfärbung und Bildung einerseits überall von Tetramethyldiamidobenzophenon und andererseits von Anilin, beziehungsweise von *p*-Toluidin, Toluylen- oder Aethylendiamin.

Bei der Synthese des Aethylen- und Toluylendiamins erfolgt, wie das Studium dieser Körper zeigt, eine Ringbildung, aber die Säurefestigkeit im Vergleich zu derjenigen anderer Auramine wird dadurch nicht auffallend erhöht.

Seide und tannirte Baumwolle färben sich in einer schwach essigsauren Lösung des Toluylenauramins braunroth, des Aethylenauramins aber gelb mit schwachem Rothstich.

Schwefelwasserstoff zersetzt die verschiedenen Auramine in ihrer warmen alkoholischen Lösung unter Bildung von Tetramethyldiamidobenzophenon und von Ammoniak, resp. von substituirten Ammoniaken, also in analoger Art wie säurehaltiges Wasser.

Beispielsweise Reactionsgleichungen:

$$\begin{array}{llll} C_6H_4N(CH_3)_2 & & C_6H_4N(CH_3)_2 & \\ C:NH & + H_2S = & CS & + NH_3 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 & & C_6H_4N(CH_3)_2 & \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} C_6H_4N(CH_3)_2 & & C_6H_4N(CH_3)_2 & NH_2 \\ C<\begin{array}{l} N<^{H} \\ \quad C_2H_4 \\ N<_{H} \end{array} & + H_2S = & CS & + C_2H_4 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 & & C_6H_4N(CH_3)_2 & NH_2 \end{array}$$

Mit Schwefelkohlenstoff geht das Auramin schon bei gewöhnlicher Temperatur über in Rhodanwasserstoff und in das Tetramethyldiamidothiobenzophenon. Die phenylirte Base dagegen wird durch den Schwefelkohlenstoff bei rückfliessendem Sieden nur theilweise, aber bei 150^0 ganz vollständig umgewandelt in oben erwähntes Thioketon und in Phenylsenföl.

$$\begin{array}{llll} C_6H_4N(CH_3)_2 & & C_6H_4N(CH_3)_2 & \\ C:NH & + CS_2 = & CS & + HCNS \text{ u. s. w.} \\ C_6H_4N(CH_3)_2 & & C_6H_4N(CH_3)_2 & \end{array}$$

Die verschiedenen Spaltungen der Auramine bestätigen durchaus die Schlüsse, welche sich aus der Bereitungsweise dieser Körper auf ihre Constitution ergeben.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

590. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Benzylidenphtalids und Isobenzalphtalids III[1]).

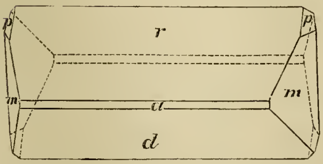
[Mittheilung aus dem I. chem. Univers.-Labor. zu Berlin No. DCLXXXVIII.]

(Eingegangen am 25. October.)

I. Krystallform des Benzylidenphtalids.

Benzylidenphtalid

krystallisirt nach Hrn. stud. Münzing



monosymmetrisch:

$a : b : c = 1.9005 : 1 : 2.3830$

$\beta = 76^0\ 2^1/_2'$.

Beobachtete Formen:

$a = (100)$, $r = (101)$, $d = (\bar{1}01)$, $m = (110)$ und $p = (111)$.

Kleine, glänzende, nach der Symmetrieaxe verlängerte Krystalle, an denen die Pyramide p stets nur untergeordnet ausgebildet war.

		Beobachtet	Berechnet
$m : m$	$= 110 : \bar{1}10 =$	$56^0\ 52'$	—
$a : r$	$= 100 : 101 =$	$43^0\ 40'$	—
$a : d$	$= 100 : 10\bar{1} =$	$33^0\ 7'$	—
$m : r$	$= 110 : 101 =$	$69^0\ 53'$	$69^0\ 51'$
$m : d$	$= 110 : 10\bar{1} =$	$66^0\ 26'$	$66^0\ 30'$
$p : p$	$= 111 : 1\bar{1}1 =$	$105^0\ 6'$	$104^0\ 56'$
$p : r$	$= 111 : 101 =$	$52^0\ 31'$	$52^0\ 28'$
$m : p$	$= 110 : 111 =$	$19^0\ 53'$	$19^0\ 54'$
$m : p$	$= \bar{1}10 : 111 =$	$63^0\ 20'$	$62^0\ 59'$

Spaltbar vollkommen nach r (101).

Nähere optische Untersuchung wegen der geringen Grösse der Krystalle nicht durchführbar.

---

[1]) Vergl. die früheren Abhandlungen in diesen Berichten XVIII, 1257 und 2433.

II. Darstellung und Verhalten des Benzylphtalimidins.

Wie früher[1]) mitgetheilt wurde, geht Benzalphtalimidin (Phtalimidylbenzyl),

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} C = CH\,.\,C_6H_5 \\ \qquad > NH \\ CO \end{matrix}\right.$$

in Benzylphtalimidin,

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} CH - CH_2C_6H_5 \\ \qquad > NH \\ CO \end{matrix}\right.$$

über, wenn man es mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° erhitzt. Diese Reduction lässt sich jedoch bequemer und mit weit besserer Ausbeute folgendermaassen bewerkstelligen. Eine Mischung von 12 g Benzalphtalimidin und 6 g rothem Phosphor wird in 36 ccm schwach siedende Jodwasserstoffsäure (vom Siedepunkt 127°) portionsweise eingetragen, indem man jedesmal abwartet, bis die in der Säure schwimmende, anfangs klümprige Masse in ein braunrothes Oel übergegangen ist. Wenn die Mischung völlig eingetragen ist, kocht man das Ganze noch 3/4 Stunden am Rückflusskühler, lässt dann erkalten, verdünnt mit Wasser, wäscht das erstarrte, braune Oel mit Wasser ab und löst es in etwa 3—4 Volumen heissem Alkohol auf, wobei überschüssiger rother Phosphor zurückbleibt. Die heiss filtrirte alkoholische, rothbraune Lösung wird durch Zusatz einiger Tropfen Natriumbisulfit entfärbt und alsdann erkalten gelassen, wobei sich ca. 9 g Benzylphtalimidin in Blättchen (Schmelzpunkt 137°) abscheiden, die man absaugt und mit verdünntem Alkohol auswäscht; aus den Mutterlaugen lässt sich noch ca. 1 g derselben Substanz isoliren, so dass also im Ganzen ca. 10 g, d. h. über 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an Benzylphtalimidin erhalten werden.

Verhalten des Benzylphtalimidins gegen Phosphoroxychlorid.

Während das Benzalphtalimidin durch Phosphorpentachlorid[2]) in ein Monochlorsubstitutionsproduct übergeht und Isobenzalphtalimidin,
$C_6H_4\left\{\begin{matrix} CH : CC_6H_5 \\ CO\,.\,NH \end{matrix}\right.$, durch Phosphoroxychlorid[3]) in (3)-Phenyl-(1)-chlorisochinolin verwandelt wird, entsteht aus Benzylphtalimidin und Phosphoroxychlorid eine Verbindung, welche weder Sauerstoff noch Chlor enthält. Uebergiesst man nämlich 10 g Benzylphtalimidin mit

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1262; daselbt ist Zeile 17 von unten zu lesen 15 g Jodwasserstoffsäure statt 1.5 g Jodwasserstoffsäure.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1260.

[3]) Diese Berichte XVIII, 2450, 3473.

ca. 12 ccm Phosphoroxychlorid in einer offenen Schale, so bildet sich unter freiwilliger Erwärmung eine blutrothe Lösung; wenn dieselbe wieder erkaltet ist, erhitzt man die Schale auf dem Wasserbade, solange noch Chlorwasserstoff entweicht, kocht alsdann das zähflüssige, dunkle Product wiederholt mit Wasser aus, wobei letzteres eine schwach rothe Färbung annimmt. Das ungelöste, grünlich schimmernde Harz wird nach dem Erkalten bröcklich; man löst es in siedendem Alkohol und übersättigt die filtrirte, tief purpurrothe Lösung mit Ammoniak, wobei sie ihre Farbe fast völlig verliert und einen braunen, körnigen Niederschlag (8 g) giebt; letzterer wird getrocknet und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Benzol in orangerothen bis zinnoberrothen, zarten Nadeln gewonnen. Den Analysen zufolge ist die Zusammensetzung der neuen Verbindung $C_{15}H_{11}N$:

	Ber. für $C_{15}H_{11}N$	Gefunden
C	87.81	87.98 pCt.
H	5.37	5.47 »
N	6.82	7.01 »

Die Bildung einer Verbindung $C_{15}H_{11}N$ aus dem Benzylphtalimidin lässt sich durch die Gleichung

$$C_{15}H_{13}NO - H_2O = C_{15}H_{11}N$$

ausdrücken, die Wirkung des Phosphoroxychlorides mithin als eine Wasserentziehung auffassen.

Der neue Körper löst sich ausser in Benzol auch in heissem Chloroform und sehr wenig in Alkohol; er besitzt sehr schwach basischen Charakter und zwar bildet er mit Säuren alkohollösliche, tief purpurn gefärbte Salze, welche durch viel Wasser zerlegt werden und auch im trocknen Zustande nicht unzersetzt erhalten werden können: übergiesst man nämlich die Substanz mit Alkohol, so geht sie auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sofort mit prachtvoller Rothfarbe in Lösung; diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine goldigschimmernde, dunkelrothe, amorphe Masse, welche beim Trocknen nicht auf constantes Gewicht zu bringen ist. Werden mit der alkoholischen Lösung Stoffe angefärbt und dann mit Wasser ausgewaschen, so zeigen sie eine mahagonibraune, von der freien Base herrührende Farbe. Nur ein Salz, das Pikrat, wurde in analysenfähigem Zustande erhalten, als man eine kaltgesättigte, benzolische Pikrinsäurelösung mit einer heissen, benzolischen Lösung der Base versetzte: beim Erkalten der fuchsinrothen Flüssigkeit schieden sich cantharidengrüne, im durchfallenden Lichte rothviolette, wohlausgebildete Säulchen aus, deren Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{36}H_{25}N_5O_7$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	67.61	67.83	—	pCt.
H	3.91	4.12	—	»
N	10.95	—	11.74	»

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf die Formel $(C_{15}H_{11}N)_2$ $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ und deuten also darauf hin, dass die Moleculargrösse der Base vielleicht durch die Formel $C_{30}H_{22}N_2$ ausgedrückt werden muss. — Weitere Versuche sind im Gange.

Es möge an dieser Stelle erwähnt werden, dass wie aus dem Benzylphtalimidin so auch aus dem Phtalimidin selber durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid eine gefärbte Verbindung erhalten wird; selbige stellt im getrockneten Zustande ein sammtschwarzes, bronzeglänzendes Pulver dar, welches in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, mit warmem Vitriolöl eine schmutzigdunkelblaue Lösung giebt, in welcher Wasserzusatz eine Fällung hervorruft.

III. Isobenzalphtalid und Methylamin.

Ammoniak und Isobenzalphtalid reagiren nach der Gleichung[1]):

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CH = C\,.\,C_6H_5 \\ \quad\;\;\,\dot{} \\ CO - O \end{array}\right. + NH_3 = C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CH : C\,.\,C_6H_5 \\ \quad\;\;\,\dot{} \\ CO\,.\,NH \end{array}\right. + H_2O$$

Methylamin dagegen wirkt, wie der folgende Versuch lehrt, ohne Abspaltung von Wasser auf Isobenzalphtalid ein. 10 g Isobenzalphtalid wurden mit 10 g 33 procentigem Methylamin und 20 ccm Alkohol 9 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle ergaben beim Umkrystallisiren aus Benzol schneeweisse, verfilzte, bei 143—144° schmelzende Nadeln; ihre Analyse deutet mit hinreichender Genauigkeit auf das Methylamid der β-Desoxybenzoincarbonsäure:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CH = C\,.\,C_6H_5 \\ \quad\;\;\,\dot{} \\ CO - O \end{array}\right. + NH_2CH_3 = C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CH_2\,.\,CO\,C_6H_5 \\ CO\,.\,NHCH_3 \end{array}\right. :$$

	Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$	Gefunden
C	75.89	76.41 pCt.
H	5.93	6.24 »
N	5.53	6.00 »

Erhitzt man das Methylamid bis gegen 200°, so entweicht unter lebhaftem Aufschäumen Methylamin, während Isobenzalphtalid zurückbleibt, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande erhalten werden kann.

IV. Nebenproduct bei der Darstellung des Isobenzalphtalids.

Wenn man durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor

Nitrobenzylidenphtalid zu Isobenzalphtalid

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} C = C(NO_2)\,.\,C_6H_5 \\ \quad\;\; > O \\ CO \end{array}\right. \qquad\qquad C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CH = C\,C_6H_5 \\ \qquad\quad\;\dot{} \\ CO - O \end{array}\right.$$

reducirt und das erhaltene rohe Isobenzalphtalid in warmem Benzol

[1]) Diese Berichte XVIII, 2449 und 3471.

löst, so bleibt, wie früher[1]) angegeben worden ist, ein weisses Pulver zurück.

Die Untersuchung desselben hat folgendes ergeben. Die Substanz ist schwer in siedendem Alkohol, leichter in siedendem Eisessig löslich und krystallisirt aus letzterem in derben, farblosen Krystallen, welche bei 240° zu sintern beginnen und bei 255—257° völlig klar geschmolzen sind. Die Substanz giebt mit fixen Alkalien (nicht mit Ammoniak) eine gelbe Lösung, aus welcher sich bei gehöriger Concentration gelbe Krystalle eines Alkalisalzes ausscheiden und durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Zusatz von Salzsäure die ursprüngliche, ammoniakunlösliche Substanz niedergeschlagen wird. Die Analyse der Substanz führte zu folgenden Werthen:

Ber. für $C_{15}H_{11}NO_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.95	75.29	75.25	pCt.
H	4.64	4.82	4.80	»
N	5.91	6.12	—	»

Für die Bildung einer Verbindung $C_{15}H_{11}NO_2$ aus Nitrobenzylidenphtalid lässt sich folgende Gleichung aufstellen:

$$C_{15}H_9NO_4 + H_6 = 2\,H_2O + C_{15}H_{11}NO_2;$$

daraus könnte man unter der Annahme, dass bei der Reduction lediglich die Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt worden ist, für die neue Verbindung der Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix} C{=\!=}C(NH_2)C_6H_5 \\ \quad\;\; >O \\ CO \end{matrix}\right.$ aufstellen.

Die Fähigkeit des Körpers, mit Alkalien Salze zu bilden, würde dann so zu erklären sein, dass bei der Salzbildung unter Sprengung der Laktonbindung die Elemente NaOH (resp. KOH) aufgenommen werden, also ein Salz von der Formel $C_{15}H_{12}NaNO_3$,

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} C(OH):C(NH_2)C_6H_5 \\ COONa \end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix} CO\,.\,CH(NH_2)\,.\,C_6H_5 \\ COONa \end{matrix}\right.$$

entsteht. Besitzt das Salz diese Zusammensetzung, so wird durch Einwirkung von Jodmethyl ein Aether von der Formel $C_{15}H_{12}(CH_3)NO_3$ entstehen müssen. Dass diese Formel jedoch nicht zutrifft, zeigt folgender Versuch. Digerirt man 1 g der Substanz mit ca. 10 ccm Methylalkohol, 1.7 g Kali und ca. 3 g Methyljodid 1 Stunde bei 100°, so wird die anfangs goldgelbe Lösung nahezu farblos und scheidet beim Erkalten farblose, derbe Krystalle aus; dieselben werden nach dem Auswaschen mit Alkohol und mit Wasser aus siedendem Alkohol (worin sie schwerlöslich) umkrystallisirt, beginnen bei 200° zu sintern, schmelzen bei 235—237° und lösen sich nicht mehr in fixem Alkali (A).

[1]) Diese Berichte XVIII, 3471.

Die alkoholischen Mutterlaugen geben beim Eindampfen eine harzige Masse, welche durch Waschen mit Wasser von Jodkalium befreit und darnach in wenig heissem Alkohol gelöst werden: beim Erkalten der Lösung scheiden sich Krystalle ab, welche nach dem Absaugen und Trocknen in kaltem Benzol gelöst werden; die benzolische, filtrirte Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine anfangs ölige, bald erstarrende Masse, welche aus warmem, etwas verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln anschiesst und bei 119—121° schmilzt (B).

Die Körper A und B sind isomer, wie folgende Analysen erweisen:

Ber. für $C_{16}H_{13}NO_2$		Gefunden A	Gefunden B	
C	76.50	76.56	76.60	pCt.
H	5.15	5.39	5.76	»
N	5.58	5.89	5.73	»

Beide Methylverbindungen sind also nach der Formel $C_{16}H_{13}NO_2 = C_{15}H_{11}(CH_3)NO_2$ zusammengesetzt; folglich besitzt die Alkaliverbindung die Formel $C_{15}H_{10}NaNO_2$ und nicht $C_{15}H_{12}NaNO_3$, wie oben angenommen wurde. Die Verbindung $C_{15}H_{11}NO_2$ ist also kein Lakton, sondern voraussichtlich nach der Formel

$$C_6H_4\begin{cases}C(OH):C\,.\,C_6H_5\\CO\quad.\quad\dot{N}H\end{cases} \quad (I) \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,CH\,C_6H_5\\CO\,.\,\dot{N}H\end{cases} \quad (II)$$

zusammengesetzt. Durch Formel I, in welcher eine Hydroxylgruppe figurirt, erscheint die Phenolnatur des Körpers erklärt, doch ist nicht ersichtlich, weshalb zwei ätherartige Verbindungen existiren. Nimmt man dagegen Formel II an und leitet von der Atomgruppirung —CO.NH— die Fähigkeit, Wasserstoff gegen Metall auszutauschen, her, so ist die Verbindung ein Analogon des Carbostyrils $C_6H_4\begin{cases}CH:CH\\CO.\dot{N}H\end{cases}$, welches nach Friedländer's[1]) Untersuchungen gleichfalls die Fähigkeit besitzt, durch Behandlung mit Kali und Jodalkyl zwei isomere Alkyläther, den Lactamäther [—CO.NR—] und den Lactimäther [—C(OR):N—] zu bilden.

[1]) Diese Berichte XX, 2009.

591. S. Gabriel und H. Hendess: Ueber einige Benzylverbindungen.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXXXIX.]

(Eingegangen am 5. October.)

I. Einwirkung von *m*-Nitrobenzylchlorid auf Phtalimidkalium[1]).

Eine innige Mischung von 1.7 g *m*-Nitrobenzylchlorid und 2 g Phtalimidkalium wird im Paraffinbade auf 120° solange (ca. 1 Stunde) erhitzt, bis die anfangs breiige Masse zu einem harten Kuchen erstarrt ist. Darnach kocht man das Product mit Wasser aus, löst es in siedendem Alkohol oder Eisessig und gewinnt beim Erkalten der Lösung feine, bei 155° schmelzende, wenig wasserlösliche Nadeln von

m-Nitrobenzylphtalimid, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N : C_8H_4O_2$.

Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_4$		Gefunden
C	63.83	63.67 pCt.
H	3.55	4.06 »

Die Ausbeute beträgt etwa 74 pCt. der theoretischen.

Durch 2stündiges Erhitzen mit 4 Theilen rauchender Salzsäure auf 200° liefert das Imid eine klare Lösung, welche beim Erkalten unter Abscheidung von Phtalsäure erstarrt; der Rohrinhalt wird mit kaltem Wasser vermischt, vom Ungelösten abfiltrirt, zur Trockniss eingedampft, mit kaltem Wasser aufgenommen, die filtrirte Lösung eingeengt und mit concentrirter Salzsäure versetzt. Dabei scheiden sich schöne Nadeln aus. Dieselben stellen salzsaures

m-Nitrobenzylamin

dar; erhitzt man sie nämlich (2 g) mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0.5 g Natriumacetat ½ Stunde lang im Wasserbad, verdünnt darauf mit Wasser, filtrirt die erkaltete Lösung von geringen Mengen einer abgeschiedenen Materie und neutralisirt das Filtrat mit Ammoniak, so schiesst

m-Nitrobenzylacetamid, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NHCOCH_3$,

in farblosen Nadeln an, welche bei 91° schmelzen und sich in heissem Wasser lösen.

Ber. für $C_9H_{10}N_2O_3$		Gefunden
N	14.43	14.45 pCt.

Die isomere Orthoverbindung[2]) schmilzt bei 97—99°, die Paraverbindung[3]) bei 125°.

---

[1]) Vergl. S. Gabriel, über eine Darstellungsweise primärer Amine aus den entsprechenden Halogenverbindungen; diese Berichte XX, 2224.

[2]) Gabriel, diese Berichte XX, 2229.

[3]) Amsel und Hofmann, diese Berichte XIX, 1286.

Das Platinsalz des Nitrobenzylamins tritt in rhombischen Blättchen auf und ist, an der Luft getrocknet, wasserfrei:

	Ber. für $(C_7H_8N_2O_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	27.21	27.34 pCt.

Trägt man das salzsaure Nitrobenzylamin portionsweise in ein heisses Gemisch von Zinn und Salzsäure ein, kocht die Lösung kurze Zeit, entzinnt sie mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat vom Schwefelzinn ein, so bleibt salzsaures

m-Amidobenzylamin (*m*-Benzylendiamin)

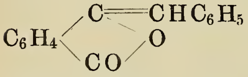
als krystallinische Masse zurück; sie löst sich in wenig Wasser und giebt mit festem Kali versetzt die freie Base als aufschwimmendes Oel, welches sich mit einem Gemisch von Chloroform mit Aether ausschütteln lässt und eine stark alkalisch reagirende wässrige Lösung giebt; letztere liefert mit Pikrinsäure versetzt ein in flachen Blättchen krystallisirendes schwerlösliches Pikrat und mit Platinchlorid gelbe Blättchen von

m-Amidobenzylaminchloroplatinat, $[C_7H_8(NH_2)_2]H_2PtCl_6$:

	Berechnet	Gefunden
Pt	36.54	36.68 pCt.

II. Die Einwirkung der Phenylessigsäure auf Tetra- und Dichlorphtalsäureanhydrid

verläuft analog derjenigen auf Phtalsäureanhydrid; wie nämlich letzteres unter Auftreten von Kohlensäure und Wasser in Benzylidenphtalid[1])



übergeht, so werden aus den chlorirten Phtalsäureanhydriden die entsprechenden chlorirten Benzylidenphtalide erhalten.

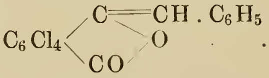
1. Tetrachlorphtalsäureanhydrid (10 Th.) wird mit fünf Theilen Phenylessigsäure und $^1/_4$ Theil Natriumacetat im Kölbchen erhitzt; es entweichen Kohlensäure und Wasser. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat resp. sehr träge geworden ist, lässt man die Masse erkalten, pulverisirt sie und kocht mit verdünnter Natronlauge aus. Der gelbe, ungelöste Rückstand wird nach dem Trocknen in heissem Benzol gelöst und beim Erkalten desselben in gelben, feinen Nadeln erhalten, welche oberhalb der Thermometergrenze schmelzen und dabei sublimiren, fast gar nicht von heissem Alkohol, Eisessig,

[1]) Diese Berichte XVIII, 3470.

leichter von heissem Benzol und Nitrobenzol aufgenommen werden und bei der Analyse ergaben:

	Ber. für $C_{15}H_6Cl_4O_2$	Gefunden
C	50.00	49.94 pCt.
H	1.69	2.00 »
Cl	39.44	39.80 »

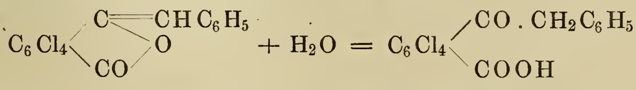
Die Chlorbestimmung wurde, da die Carius'sche Methode nicht zum Ziel führte, nach Schiff (Ann. Chem. Pharm. 195, 293) ausgeführt. Der Analyse zufolge ist die Verbindung:

Benzaltetrachlorphtalid,  .

In seinem Verhalten gegen Alkali stellt sich die Verbindung dem Benzylidenphtalid zur Seite. Dampft man sie nämlich mit Natronlauge stark ein, so erscheint auf der Oberfläche der Schmelze ein braungrünes Harz; letzteres wird herausgenommen, in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit Essigsäure übersättigt, wobei ein weisses Pulver ausfällt. Letzteres löst man in heissem Alkohol und versetzt dann mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung: es krystallisiren farblose, bei 175° schmelzende Nadeln aus, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösen und nach dem Trocknen bei 100° (vom Krystallwasser befreit) folgende analytischen Werthe ergaben:

	Ber. für $C_{15}H_8Cl_4O_3$	Gefunden
C	47.62	47.45 pCt.
H	2.12	2.20 »

Die Säure ist also nach der Gleichung:



entstanden, mithin als *α*-Tetrachlordesoxybenzoïn-*o*-carbonsäure[1]) aufzufassen.

Löst man die in Wasser aufgeschlämmte Säure mit kochendem Barytwasser, entfernt den Barytüberschuss durch Kohlensäure und filtrirt heiss ab, so fällt beim Erkalten das Barytsalz $(C_{15}H_7Cl_4O_3)_2Ba$ in schwach rosa gefärbten Nadeln aus:

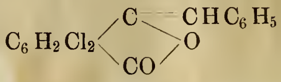
	Berechnet	Gefunden
Ba	15.38	15.32 pCt.

2. Dichlorphtalsäureanhydrid vom Schmelzpunkt 149 bis 151°[2]), welches wir dem Hause Monnet et Comp. in Lyon ver-

[1]) Diese Berichte XI, 1019; XVIII, 2447.

[2]) Vergl. Le Royer, diese Berichte XX, Ref. 370.

danken, giebt unter den nämlichen Bedingungen, wie sie oben bei dem Tetrachlorphtalsäureanhydrid angegeben worden sind,

Benzaldichlorphtalid,  ,

welches aus Eisessig in kleinen, braungelben Nadeln anschiesst, bei 210⁰ schmilzt und sich in Benzol sehr leicht löst.

	Ber. für $C_{15}H_8Cl_2O_2$	Gefunden
Chlor	24.40	24.70 pCt.

Der Körper geht durch Behandlung mit Alkali (wie oben) in

α-Dichlordesoxybenzoïn-*o*-carbonsäure, $C_{15}H_{10}Cl_2O_3$,

über, welche aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln anschiesst, bei 100⁰ ihr Krystallwasser verliert und bei 117⁰ schmilzt.

	Ber. für $C_{15}H_{10}Cl_2O_3$	Gefunden
C	58.25	58.25 pCt.
H	3.24	3.50 »

---

592. Ad. Claus und V. Tornier: Zur Kenntniss der gebromten Chinoline.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 26. October.)

I. *γ*-Bromchinolin.

Ueber das von Claus und Collischonn [1]) aufgefundene *γ*-Bromchinolin — wir bezeichnen es so, wenn wir bisher den Stellungsnachweis auch nur soweit sicher führen konnten, dass das Brom an ein Kohlenstoffatom der Benzidinseite angelagert ist, — theile ich zunächst noch das folgende mit:

Das *γ*-Bromchinolin siedet bei 274—276⁰ [2]) (uncorr.) und erstarrt beim Abkühlen unter 0⁰ C. zu einer krystallinischen Masse, welche nach dem Abpressen zwischen kaltem Fliesspapier wieder bei 12—13⁰ C. zerfliesst.

Das oxalsaure Salz krystallisirt aus Wasser in kleinen, meist sternförmig gruppirten Prismen, die bei 107⁰ C. (uncorr.) schmelzen.

Das pikrinsaure Salz bildet einen lockern, hellgelben, aus feinen Nädelchen bestehenden Niederschlag, der sich beim Vermischen

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2763.

[2]) Wir hatten in der ersten Mittheilung (l. c. 2763) 273—274⁰ C. als Siedepunkt angegeben.

der Lösungen von γ-Bromchinolin und Pikrinsäure in Alkohol ausscheidet; das Salz schmilzt bei 190° C. (uncorr.) und entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel:

$$C_9H_6BrN . C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

	Berechnet	Gefunden
C	41.19	41.16 pCt.
H	2.06	2.1 »

γ-Bromchinolinäthylbromid, $C_9H_6BrN . C_2H_5Br$. Dieses Additionsproduct entsteht leicht, wenn man die Base und Aethylbromid mit absolutem Alkohol im geschlossenen Gefäss einige Stunden auf 100° C. erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres erhält man prismatische Krystalle von citronengelber Farbe, welche 2 Moleküle Krystallalkohol enthalten und an der Luft schnell verwittern. — Beim Trocknen auf 100° C. wurde ein Gewichtsverlust von 21.43 pCt. erhalten, während ein Gehalt von 2 Molekülen Alkohol 22.49 pCt. entsprechen würde.

Die getrocknete Verbindung schmilzt bei 216° C. (uncorr.); eine Brombestimmung liess finden:

	Berechnet	Gefunden
Br	50.45	51.02 pCt.

Bromwasserstoffsaures γ-Bromchinolindibromid: Setzt man zu einer Lösung von bromwasserstoffsaurem γ-Bromchinolin in Chloroform die moleculare Menge Brom, so theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, deren untere syrupsdicke wesentlich aus dem Bromadditionsproduct besteht; dieselbe erstarrt nach dem Abheben der oberen Schicht, wenn nach einigem Stehen an der Luft das in ihr gelöste Chloroform verdunstet ist, zu einem Krystallbrei von zinnoberrother Farbe, und diese Krystalle schmelzen — sie waren nur rasch zwischen Fliesspapier abgepresst — unter Zersetzung bei 76° C. (uncorr.). — Uebrigens erleiden sie — ebenso wie die analogen Bromadditionsproducte des Chinolins [1]) und seiner Derivate [2]) — schon beim Aufbewahren unter fortwährender Abgabe von Brom Zersetzung, und darum wurde von einer eingehenden analytischen Untersuchung Abstand genommen und nur das Zersetzungsproduct studirt.

Wird das γ-Bromchinolinbibromidhydrobromat auf etwa 200° C. erhitzt, so entweicht Bromwasserstoff und es hinterbleibt nach beendeter Reaction in dem Destillirgefäss theils als brauner geschmolzener Kuchen, theils im Hals ansublimirt in Form von farblosen Krystallnadeln ein Gemenge eines neuen Dibromchinolins mit dem bromwasserstoffsauren Salz dieser Base. Durch Aufnehmen

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2765.

[2]) Siehe weiter unten.

des ganzen Productes in salzsaurem Wasser, Fällen mit Ammoniak, Aufnehmen der Fällung in Aether, Umkrystallisiren aus Alkohol und durch Sublimiren erhält man dann das

Dibromchinolin rein in farblosen, glänzenden Nadeln, welche den Schmelzpunkt 166° C. (uncorr.) haben. Eine Brombestimmung führte zu folgendem Resultat:

Ber. für $C_9H_5Br_2N$	Gefunden
Br 55.75	55.68 pCt.

Dieses Dibromchinolin ist mit dem von La Coste[1]) durch directe Bromirung des Chinolins erhaltenen Dibromchinolin (Schmp. 124—126°) nicht identisch und ebenso von allen den weiter unten beschriebenen verschieden; seine Untersuchung wird fortgesetzt.

II. Parabromchinolin.

Diese Base haben wir in grösserer Menge nach der synthetischen Methode dargestellt; gereinigt wird sie am besten durch Kochen mit Chromsäure, bis der entstandene Niederschlag rein hellgelb ist. So gereinigt ist sie eine fast farblose Flüssigkeit, welche bei 178° C. (uncorr.) constant siedet und beim Abkühlen unter 0° C. zu einer krystallinischen Masse erstarrt, deren Schmelzpunkt nach dem Abpressen zwischen kaltem Papier bei 18—19° C. (uncorr.) gefunden wurde.

Um die Verschiedenheit dieses *p*-Bromchinolins von dem oben beschriebenen Isomeren zweifellos zu constatiren, haben wir auch diese Base der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der üblichen Weise unterworfen und in der That keine Spur der von mir und Collischonn nachgewiesenen Oxydationsproducte des γ-Bromchinolins, vielmehr nur die durch ihre bei 179° C. erfolgende Zersetzung in Nicotinsäure und Kohlensäure charakterisirte Chinolinsäure erhalten.

Von noch nicht bekannten Derivaten des *p*-Bromchinolins haben wir die folgenden dargestellt und untersucht:

Bromwasserstoffsaures *p*-Bromchinolin, durch Lösen der Base in verdünnter Bromwasserstoffsäure dargestellt, krystallisirt aus Wasser, in dem es unter geringer Dissociation leicht löslich ist, in schönen, farblosen Nadeln, die sich am Licht bald röthen. — Dieselben enthalten kein Krystallwasser; doch kann, wie bei allen diesen Salzen, die Prüfung auf Wassergehalt und die eventuelle Bestimmung eines solchen nicht direct durch Erhitzen geschehen, da diese Salze sämmtlich beim Erhitzen im Luftbad schon unterhalb 100° C.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 915.

in Folge von Dissociation fortwährend am Gewicht verlieren. — Die Verbrennung der nach dem Trocknen im Exsiccator unverwittert gebliebenen Krystalle führte zu der Formel: $C_9H_6BrN . HBr$.

	Berechnet	Gefunden
C	37.37	37.35 pCt.
H	2.42	3.06 »

Das Salz schmilzt beim raschen Erhitzen bei etwa 256° C. (uncorr.)

Das salzsaure *p*-Bromchinolin ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt erst bei vollständigem Eindunsten in undeutlichen, dendritenartigen Gebilden. Beim raschen Erhitzen schmilzt es, nachdem es Wasser abgegeben und theilweise Dissociation — an dem schon unter 100° C. auftretenden Geruch erkennbar — erlitten hat, bei 213° C. (uncorr.) — die Verbrennung wies einen Gehalt von 1 Mol. Krystallwasser nach:

$$C_9H_6BrN . HCl + H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
C	41.14	41.06 pCt.
H	3.43	3.69 »

Mit Platinchlorid giebt das salzsaure Salz einen flockig krystallinischen, aus feinen Nädelchen bestehenden Niederschlag, der im Gegensatz zum analogen Doppelsalz des *γ*-Bromchinolins [1]), das wasserfrei ist, 2 Moleküle Wasser enthält, wie übrigens schon La Coste [2]) angegeben hat:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4.16	3.92 pCt.
Pt	23.82 *)	23.78 » *)

Salpetersaures *p*-Bromchinolin ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen, meist concentrisch angeordneten Nadeln. Schmilzt bei 182° C. und enthält kein Krystallwasser. Erleidet beim langsamen Erhitzen unter 100° C. Dissociation. Die Analyse der lufttrocknen Krystalle führte zur Formel: $C_9H_6BrN . HNO_3$.

	Berechnet	Gefunden
C	39.88	39.83 pCt.
H	2.57	3.03 »

Schwefelsaures *p*-Bromchinolin krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in kleinen Täfelchen, die ein Mol. Wasser enthalten. Beim Trocknen geben die Krystalle Wasser aber auch stets Base ab, so dass kein constantes Gewicht erhalten wird. Die

1) Diese Berichte XIX, 2764.

2) Diese Berichte XV, 559.

*) Für das entwässerte Salz.

Wasserbestimmung musste daher indirect durch die Bestimmung der Schwefelsäure abgeleitet werden. Das lufttrockne Salz, das beim raschen Erhitzen nach Abgabe des Wassers und partieller Dissociation bei 176° C. schmilzt, hat nach der Analyse die Zusammensetzung: $C_9H_6BrN . H_2SO_4 + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
H_2SO_4	30.25	30.25 pCt.

Chromsaures *p*-Bromchinolin, $(C_9H_6BrN)_2 . H_2Cr_2O_7$, bildet kleine, gelbe Nädelchen, die in heissem Wasser schwer löslich sind, kein Krystallwasser enthalten und unter Zersetzung bei 179° C. (uncorr.) schmelzen. Auch bei niederer Temperatur — um 100° C. — erleiden sie schon allmählig Zersetzung unter Gewichtsverlust. Die lufttrocknen, unverwitterten Krystalle führten bei der Analyse zu der oben gegebenen wasserfreien Formel:

	Berechnet	Gefunden
Cr	16.66	16.67 pCt.

Das oxalsaure Salz krystallisirt aus Wasser in schönen farblosen Nadeln, die bei 62° C. schmelzen und mit einem Mol. Krystallwasser entsprechend der folgenden Formel zusammengesetzt sind:

$$C_9N_6BrN . H_2C_2O_4 + H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
C	41.77	41.68 pCt.
H	3.16	3.44 »

Das pikrinsaure *p*-Bromchinolin bildet einen gelben, aus feinen Nädelchen bestehenden Niederschlag, der kein Wasser enthält und bei 216—217° C. (uncorr.) schmilzt. Seine Zusammensetzung ist: $C_9N_6BrN . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

	Berechnet	Gefunden
C	41.19	40.89 pCt.
H	2.06	2.24 »

p-Bromchinolinäthylbromid, $C_9H_6BrN . C_2H_5Br$, entsteht ebenfalls leicht, wenn die Base mit Bromäthyl und Alkohol einige Zeit im geschlossenen Rohr auf 100° C. erhitzt wird; krystallisirt in schwach röthlich gefärbten Nadeln, die nach dem Trocknen bei 230° C. (uncorr.) schmelzen und bei der Analyse folgendes Resultat ergaben:

	Berechnet	Gefunden
Br	50.47	50.03 pCt.

Bromwasserstoffsaures *p*-Bromchinolindibromid wird genau, wie oben für die Darstellung der entsprechenden Verbindung des γ-Bromchinolins beschrieben, erhalten; bildet eine orangerothe krystallinische Masse, die sehr wenig beständig ist und beim Erhitzen unter Zersetzung bei 70° C. flüssig wird. Eine Brombestimmung der

auf einem Thonteller möglichst schnell getrockneten aber doch schon merklich zersetzten Substanz liess finden:

	Berechnet	Gefunden
Br	48.58	43.58 pCt.

Durch Erhitzen auf 200° C. erleidet dieses Bromadditionsproduct genau die nämliche Zersetzung, wie sie für das analoge Derivat des γ-Bromchinolins oben beschrieben ist. Das dabei entstehende Dibromchinolin aber schmilzt bei 125—126° C. (uncorr.) und ist offenbar identisch mit dem von La Coste[1]) durch directes Bromiren des Chinolins, von Claus und Küttner[2]) durch Einwirkung von Brom auf die Chinolin-*p*-sulfonsäure erhaltenen Dibromchinolin — doch lasse ich, um die Identität dieser 3 Präparate zweifellos nachzuweisen, die Untersuchung — Darstellung der Salze und Sulfonsäuren, die Oxydation etc. — fortsetzen. Bis jetzt haben wir nur das bromwasserstoffsaure Salz dargestellt, dessen Schmelzpunkt wir zu 213° C. (uncorr.) bestimmt haben. Eine Brombestimmung des reinen, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Dibromchinolins hat folgendes Resultat ergeben:

	Berechnet	Gefunden
Br	55,75	55,65 pCt.

III. Orthobromchinolin.

Diese bis jetzt noch unbekannte Verbindung haben wir synthetisch aus Orthobromanilin[3]) dargestellt. — Das rohe *o*-Bromchinolin wird ebenfalls am besten durch Chromsäure gereinigt und bildet dann nach wiederholter fractionirter Destillation ein fast farbloses Oel, welches von 300—304° C. (uncorr.) siedet und bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. — Die analytischen Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C	51.94	51.29 pCt.
H	2.89	3.36 »
Br	38.46	38.45 »

[1]) Diese Berichte XIV, 925.

[2]) Diese Berichte XIX, 2885.

[3]) Bekanntlich ist die Darstellung grösserer Mengen *o*-Bromnitrobenzol, das die Grundlage für die Gewinnung des *o*-Bromanilins bildet, im reinen Zustande recht umständlicher Natur. Mir schien es daher practischer, nicht das beim Nitriren von Brombenzol entstehende Gemisch von *o*- und *p*-Bromnitrobenzol zu trennen, sondern dies Gemenge direct zu reduciren und dann erst aus dem Gemenge der beiden Bromaniline das reine *o*-Bromanilin zu trennen; und das scheint nach vorläufigen Versuchen, die gegenwärtig in der Richter'schen Fabrik hier in grösserem Maassstab fortgesetzt werden, auf Grund der geringeren basischen Eigenschaften des *o*-Bromanilins leidlich gut zu gelingen.

Salzsaures *o*-Bromchinolin ist in Wasser ausserordentlich löslich und bleibt beim allmäligen Eindunsten der Lösung als undeutlich krystallinische Masse farblos zurück. Es enthält 1 Molekül Wasser und schmilzt, nachdem schon bei 100° C. durch den Geruch Zersetzung sich wahrnehmbar gemacht hat, bei 166° C. (uncorr.) — Das Krystallwasser musste wegen der beim Erwärmen schon unter 100° C. eintretenden Dissociation indirect aus der Chlorbestimmung abgeleitet werden. Für die Formel:

$$C_9H_6BrN . HCl + H_2O$$

	Berechnet	Gefunden
Cl	13.52	13.25 pCt.

Das Platindoppelsalz, aus der alkoholischen Lösung des Hydrochlorates gefällt, bildet ganz kleine, hellgelbe Nädelchen, die kein Krystallwasser enthalten.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.82	23.80 pCt.

Das salpetersaure *o*-Bromchinolin ist ebenfalls durch seine grosse Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet; es bleibt nach dem Eindunsten der wässrigen Lösung als gelblichgraue, halbweiche Krystallmasse, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt von 90° C. (uncorr.) ergab, zurück.

Das *o*-Bromchinolindichromat fällt beim Versetzen der Lösung eines Salzes der Base mit Kaliumdichromatlösung als schön orangerother, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser merklich löslicher als die entsprechende *p*-Bromchinolinverbindung ist. Er schmilzt unter Zersetzung, die schon unter 100° C. beginnt, bei 168° C. (uncorr.). Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$(C_9H_6BrN .)_2 H_2Cr_2O_7.$$

	Berechnet	Gefunden
Cr	16.66	16.7 pCt.

Bromwasserstoffsaures *o*-Bromchinolindibromid entsteht ebenfalls leicht auf die erwähnte Weise; es bildet orangerothe Kryställchen, die unter Zersetzung bei 90° C. anfangen zu schmelzen. Aus dem nach dem Erhitzen auf 200° C. erhaltenen Product wird ein Dibromchinolin gewonnen, welches beim Sublimiren farblose, glänzende Nadeln liefert, deren Schmelzpunkt 90° C. (uncorr.) ist.

	Berechnet	Gefunden
Br	55.75	55.60 pCt.

Auch dieses neue Dibromchinolin lasse ich eben zur eingehenderen Untersuchung in grösseren Mengen darstellen.

IV. Metabromchinoline.

m-Bromanilin liefert bei der Skraup'schen Synthese die beiden isomeren *m*-Bromchinoline, die sich wohl durch fractionirte Destillation, jedoch nur schwierig von einander trennen lassen, da ihre Siedepunkte nur um 10° C. auseinander liegen. Da das höher siedende Isomere beim Abkühlen erstarrt, während das die niedriger siedende Base nicht thut, so kann man die erstere wenigstens theilweise durch Ausfrierenlassen rein erhalten. Am besten aber wird die Trennung der beiden Basen leicht und vollständig durch die salpetersauren Salze erzielt, deren Löslichkeit in Wasser eine sehr verschiedene ist. Wir haben die Stellungsfrage, welches der beiden *m*-Bromchinoline die Ana- und welches die eigentliche Meta-Verbindung ist, noch nicht direct durch den Versuch feststellen können. Da aber bei den beiden *m*-Chlorchinolinen nach den Untersuchungen La Coste's[1]) die Verhältnisse ganz ähnlich liegen, insofern das Eine derselben höher siedend und fest ist, das andere niedriger siedende dagegen flüssig bleibt, und da neuerdings von Freydl[2]) nachgewiesen ist, dass dem erstern die Anastellung zukommt, so wird man wohl ohne Bedenken, auch ohne directen Stellungsnachweis, auch von den Bromchinolinen das feste höhersiedende als die Ana- und das andere als die Meta-Verbindung ansprechen dürfen; doch behalte ich mir vor, diesen Nachweis nächstens durch Ueberführung des Ana-amidochinolins in die Bromverbindung durch die Sandmeyer'sche Reaction zu liefern.

Metabromchinolin. Die durch Chromsäure gereinigte Base ist ein fast farbloses Oel, das bei 280° C. (uncorr.) constant siedet und beim Abkühlen auf — 4° C. nicht erstarrt. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C	51.94	51.57 pCt.
H	2.89	3.21 »
Br	38.46	38.36 »

Auch die Salze dieser Base lassen sich nicht durch Trocknen im Luftbad auf einen Gehalt von Krystallwasser prüfen, da sie schon unter 100° C. dissociirend den Geruch der Base entwickeln.

Das salzsaure *m*-Bromchinolin ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt beim vollkommenen Eindunsten der Lösung als weisse, körnig krystallinische Masse zurück, die 1 Molekül Wasser enthält. Beim Erhitzen tritt, nachdem bei 100° C. Wasser abgegeben ist und die Zersetzung begonnen hat, Schmelzen bei 225° C. ein. —

1) Diese Berichte XVIII, 2940.

2) Wien. Monatsh. VIII, 583.

Die Chlorbestimmung des lufttrockenen Salzes führte zu der Zusammensetzung: $C_9H_6BrN . HCl + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13.52	13.49 pCt.

Das Platindoppelsalz fällt als gelber, in Wasser und Alkohol nur sehr wenig löslicher Niederschlag, der kein Krystallwasser enthält.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.7	23.9 pCt.

Das salpetersaure *m*-Bromchinolin ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich erst beim fast vollständigen Eindunsten der Lösung in Form von Krystallkrusten aus, die kein Krystallwasser enthalten und unter Zersetzung bei 165° C. (uncorr.) schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	39.88	39.88 pCt.
H	2.57	3.03 »

m-Bromchinolindichromat bildet kleine, röthlich gelbe Nädelchen, die in Wasser ebenfalls leichter löslich sind, als die Krystalle des Dichromates des Anabromchinolins. Indem es schon bei 100° C. anfängt, sich zu zersetzen, schmilzt es bei 190° C. (uncorr.). — Das Salz enthält kein Krystallwasser. Die Analyse des lufttrocknen Präparates liess finden:

	Berechnet	Gefunden
Cr	16.66	16.7 pCt.

m-Bromchinolinäthylbromid bildet sich unter den wiederholt angegebenen Versuchsbedingungen leicht und scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in kleinen, farblosen, sich schnell röthlich färbenden Nadeln aus, die bei 290° C. (uncorr.) schmelzen. Eine Brombestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	50.47	50.75 pCt.

Bromwasserstoffsaures *m*-Bromchinolindibromid entsteht leicht auf die bei seinen Isomeren beschriebene Methode und bildet orangerothe Krystalle, die mit Chloroform leicht zu einer syrupdicken Flüssigkeit zerfliessen. Die Krystalle zersetzen sich an der Luft und schmelzen unter Zersetzung bei 107° C. (uncorr.). Das beim Erhitzen dieser Verbindung auf 200° C. entstehende

Dibromchinolin bildet, aus Aether krystallisirt oder sublimirt, farblose prismatische Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 119° C. (uncorr.) liegt.

	Ber. für $C_9H_5Br_2N$	Gefunden
Br	55.75	55.53 pCt.

Das Anabromchinolin ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloser, in Nadeln krystallisirender, fester Körper, der bei 32° C. zu einem fast farblosen Oel schmilzt, welches bei 290° C. (uncorr.) constant siedet. — Das Oel erstarrt zu einer eisähnlichen, undeutlich krystallinischen Masse.

	Berechnet	Gefunden
C	51.94	51.57 pCt.
H	2.89	3.21 »
Br	38.46	38.36 »

Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt erst beim vollständigen Eindunsten seiner Lösung in undeutlichen, aus kleinen, baumartig verzweigten Kryställchen bestehenden Massen zurück. Das lufttrockene Salz enthält der Chlorbestimmung nach 1 Molekül Wasser und schmilzt, nachdem schon bei 100° C. Dissociation begonnen hat, bei 213° C. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

	Ber. für $C_9H_6BrN . HCl + H_2O$	Gefunden
Cl	13.52	13.24 pCt.

Das Platindoppelsalz ist ein röthlich gelber, krystallinischer Niederschlag, der kein Krystallwasser enthält.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.82	23.92 pCt.

Das salpetersaure ana-Bromchinolin ist in Wasser bedeutend schwerer löslich als die entsprechende *m*-Verbindung und krystallisirt namentlich aus schwach salpetersaurer Flüssigkeit in Nadeln, die meist concentrisch an einander gelagert sind, aus. Dieselben enthalten kein Krystallwasser und schmelzen, indem schon bei 100° C. Dissociation einzutreten beginnt, bei 199° C. (uncorr.). Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Ber. für $C_9H_6BrN . HNO_3$	Gefunden
C	39.88	39.82 pCt.
H	2.57	2.79 »
N	10.33	10.56 »

ana-Bromchinolinäthylbromid krystallisirt aus Alkohol in farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 214° C. (uncorr.) schmelzen.

Aus dem bromwasserstoffsauren ana-Bromchinolindibromid, welches, auf die gleiche Weise wie die Isomeren dargestellt, in weingelben Kryställchen erhalten wird, welche unter Zersetzung bei 106—107° C. (uncorr.) schmelzen, entsteht beim Erhitzen auf 200° C. — im Gemisch mit seinem Hydrobromat — ein

Dibromchinolin vom Schmelzpunkt 108° C. (uncorr.), welches in kleinen farblosen Nadeln krystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
Br	55.75	55.75 pCt.

Auch die eingehendere Untersuchung dieser aus den beiden *m*-Bromchinolinen sich ableitenden neuen Dibromchinoline habe ich soeben wieder aufnehmen lassen.

Freiburg i. B., im November 1887.

---

593. Ad. Claus und Th. Steinkauler: Ueber Bibromsebacinsäure und einige Derivate derselben.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 26. October.)

Brom wirkt auf Sebacinsäure beim Erhitzen im offenen Gefäss nicht ein. Wird Sebacinsäure mit Brom und Wasser im geschlossenen Gefäss erhitzt, so muss die Temperatur über 180° C. gesteigert werden, um eine Einwirkung zu erzielen; nach längerm Erhitzen auf 190° C. ist ein Theil Sebacinsäure verkohlt, der grösste Theil ist unverändert geblieben, und nur sehr wenig neues Oel ist gebildet, aus dem sich geringe Mengen von Bibromsebacinsäure gewinnen lassen. Um Bibromsebacinsäure darzustellen, muss man die Sebacinsäure mit Brom ohne Wasser erhitzen, und zwar fanden wir es auf Grund vielfacher Versuche am besten, 1 Molekül Säure mit $2^1/_2$ Molekülen Brom im geschlossenen Rohr etwa 3 Stunden lang auf 160—170° C. zu erhitzen. Die erkalteten Röhren entwickeln beim Oeffnen einen sehr beträchtlichen Druck, so dass meist ein Theil des aus einem zähen, rothen Oel bestehenden Inhaltes herausgetrieben wird. Wie es scheint, bildet sich stets etwas Bromoform bei der Reaction, und deshalb ist wohl auch der Ueberschuss von $^1/_2$ Molekül Brom zur Gewinnung einer guten Ausbeute nöthig. Wendet man weniger als die angegebene Menge Brom an, so bleibt ein Theil Sebacinsäure unverändert. Eine Monobromsebacinsäure haben wir nie erhalten, und ebenso wenig entsteht ein höher bromirtes Derivat, wenn man mehr, etwa 4 bis $4^1/_2$ Moleküle Brom, zur Anwendung bringt. Es bleibt dann das mehr zugesetzte Brom unverändert, oder wenn man längere Zeit erhitzt, so wird eine grössere Menge Bromoform gebildet.

Ist die Operation richtig geleitet, so erstarrt nach einigen Stunden der grösste Theil des öligen Productes zu einer krystallinischen Masse, die von einem zähen Syrup durchdrungen ist. Von dem letzteren befreit man die Krystalle am besten durch Absaugen auf porösen Thonplatten. Das Oel enthält immer noch von der krystallisirenden Säure aufgelöst, lässt dieselbe sich aber nur sehr allmählig in fester Form ausscheiden, und daher kommt es, dass, je länger man das Rohproduct an der Luft vor dem weiteren Verarbeiten liegen lässt, eine um so bessere Ausbeute an Krystallen erhalten wird. Bei unseren Versuchen betrug dieselbe meist 100 pCt. von der angewandten Sebacinsäure, einmal aber, als das Rohproduct drei Monate lang an der Luft gestanden hatte, betrug sie 130 pCt., während theoretisch 180 pCt. Bibromsebacinsäure zu erwarten sind.

Die Bibromsebacinsäure, $C_{10}H_{16}Br_2O_4$, ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht löslich, wird aber aus diesen Lösungen nicht in schönen Krystallen erhalten. Beim Kochen mit Wasser schmilzt, sie und geringe Mengen lösen sich auf, die beim Erkalten in langen, farblosen, federartigen Nadeln auskrystallisiren. Am schönsten erhält man diese Krystalle, wenn man eine verdünnte Lösung eines bibromsebacinsauren Salzes mit so verdünnter Salzsäure zersetzt, dass keine Fällung, sondern nur eine milchartige Trübung entsteht; dann ist nach 6—10 stündigem Stehen diese Trübung verschwunden und die klare Flüssigkeit von glänzenden, oft bis zu 10 cm langen Krystallnadeln durchsetzt. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 115° C. (uncorr.), und die geschmolzene Substanz erstarrt erst wieder bei circa 95° C. Die Analysen ergaben die folgenden Resultate:

	Berechnet	Gefunden		
C	33.33	33.47	33.70	pCt.
H	4.44	4.63	4.76	»
Br	44.44	44.71	—	»

Beim anhaltenden Kochen mit Wasser erleidet die Bibromsebacinsäure, wie ihre Salze, Zersetzung unter Abspaltung von Bromwasserstoff; beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr tritt dagegen erst bei einer Temperatur von etwa 200° C. Zersetzung ein. In concentrirter Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich und fällt beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser unverändert wieder aus. Sie ist nicht sublimirbar, sondern zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt.

Das bibromsebacinsaure Natron, $Na_2 . C_{10}H_{14}Br_2O_4$, wird dargestellt durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Natronlösung. Es scheidet sich als sandig-krystallinischer,

schwerer, weisser Niederschlag aus, der nach dem Trocknen hygroskopisch ist. So dargestellt hat das Salz die Zusammensetzung:

$$Na_2 . C_{10}H_{14}Br_2O_4.$$

	Berechnet	Gefunden	
Na	11.38	11.12	11.2 pCt.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt beim langsamen Eindunsten dieser Lösung im Exsiccator als undeutlich krystallinische Masse von der Zusammensetzung:

$$Na_2 . C_{10}H_{14}Br_2O_4 + 3^1/_2 H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
H_2O	13.4	13.27 pCt.
Na	9.85	9.9 »

Beim Eindampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbad zersetzt sich das Salz unter Abspaltung von Bromwasserstoff, und eine quantitative Bestimmung der letzteren Säure ergab: 38.2 pCt. Br[1]), während der ganze Bromgehalt sich berechnet zu: 39.3 pCt. Br, danach ist wohl anzunehmen, dass alles Brom abgespalten wird, das dabei entstehende neue Derivat der Sebacinsäure siehe unten.

Ein saures Natronsalz der Bibromsebacinsäure darzustellen gelingt nicht, bei allen darauf bezüglichen Versuchen, die natürlich nur in der Kälte ausgeführt werden konnten, wurde die freie Säure und daneben das neutrale Salz wieder erhalten. Analog verhält sich übrigens auch die Bibrombernsteinsäure[2]).

Saures bibromsebacinsaures Kali entsteht dagegen, wenn man ein Molekül Kaliumcarbonat und zwei Moleküle Säure in 50 procentigem Alkohol löst und die Lösung im Exsiccator eindunsten lässt; es hinterbleibt eine undeutlich krystallinische Masse, die an Aether nichts abgiebt, in kaltem Wasser kaum löslich ist und nach dem Trocknen der Formel: $KH . C_{10}H_{14}Br_2O_4$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden
K	9.8	9.65 pCt.

Bibromsebacinsaurer Baryt wird erhalten, wenn man verdünnte wässrige Lösungen von Chlorbaryum und von neutralem Natronsalz im Vacuum stehen lässt. Nach einiger Zeit scheidet sich das in kaltem Wasser fast unlösliche Salz in kugligen Krystallwarzen aus, welche die folgende Zusammensetzung haben:

$$Ba . C_{10}H_{14}Br_2O_4 + 2H_2O\ ^{3)}.$$

---

[1]) Die Differenz mag wohl davon herrühren, dass das, wie oben gesagt, hygroskopische Salz vor dem Abwägen zu dem Versuch nicht weiter ge trocknet war.

[2]) Kekulé, Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, 357.

[3]) Das Krystallwasser entweicht erst bei 160° C. vollständig.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6.78	6.8 pCt.
Ba	25.80	25.41 »

Bibromsebacinsaurer Kalk wird auf dieselbe Weise, wie das Barytsalz, in Form von harten, glänzenden Krystallkörnern erhalten, die in kaltem Wasser sich langsam lösen. Sie enthalten ebenfalls 2 Moleküle Wasser, die sie schon bei 100° C. abgeben.

Für die Formel: $Ca . C_{10}H_{14}Br_2O_4 + 2H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	8.29	8.24 pCt.
Ca	9.21	9.12 »

Bibromsebacinsaures Blei, durch Fällen des Natronsalzes mit Bleiacetat dargestellt, ist ein blendend weisser, ziemlich voluminöser Niederschlag, der in Wasser völlig unlöslich ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $Pb . C_{10}H_{14}Br_2O_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pb	36.64	36.79 pCt.

Bibromsebacinsaures Silber entsteht durch doppelte Umsetzung als in Wasser unlöslicher, schwachgelber Niederschlag, in Ammoniak löslich und beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder amorph ausfallend. Das Salz zersetzt sich am Licht und in der Wärme sehr rasch und zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Bromsilber und unter Bildung einer neuen, weiter unten gleichfalls beschriebenen Säure, die von der aus der Zersetzung des Natriumsalzes hervorgehenden Säure verschieden ist. — Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $Ag_2 . C_{10}H_{14}Br_2O_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	37.63	38.02 pCt.

Das Kupfersalz bildet einen hell-blaugrünen Niederschlag. Mit Eisenchlorid geben die neutralen Salzlösungen eine fleischfarbige Fällung.

Das Ammoniaksalz erhält man in weissen, kugeligen Warzen, wenn man eine Lösung der Säure in überschüssigem alkoholischem Ammoniak einige Zeit in einem geschlossenen Gefäss stehen lässt.

Die Bibromsebacinsäure bildet mit den Alkoholen bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff leicht Ester, so dass man, wenn die viel Bromwasserstoff enthaltende rohe Säure, wie sie bei der Darstellung erhalten wird, mit Alkohol aufgenommen wird, einen guten Theil derselben verestert erhält.

Der Methylester krystallisirt in kleinen, glänzenden, farblosen, rhombischen Täfelchen, die bei 50° C. (uncorr.) schmelzen.

Der Aethylester ist ein dünnflüssiges, nicht krystallisirendes Oel, das nicht unzersetzt destillirbar zu sein scheint.

Beim Kochen der bibromsebacinsauren Salze mit alkalischen und erdalkalischen Basen mit Wasser tritt, wie schon erwähnt, alles Brom aus. Eine Bromoxysebacinsäure, analog der Bildung von Bromäpfelsäure aus der Bibrombernsteinsäure bei der gleichen Reaction, entsteht nicht. Ganz glatt, so dass nur ein neues Product aus der Bibromsebacinsäure gebildet wird, verläuft die Reaction jedoch nicht, es entstehen vielmehr wenigstens zwei Säuren, von denen wir bis jetzt nur eine isolirt und definirt haben. Und diese leitet sich von der Bibromsebacinsäure in der Weise ab, dass ein Bromatom mit einem Wasserstoffatom als Bromwasserstoff abgespalten ist, während das zweite Bromatom durch Hydroxyl ersetzt ist, die neue Säure ist also das hydroxylirte Derivat der ungesättigten, zwei Wasserstoffatome weniger als die Sebacinsäure enthaltenden Säure; sie gehört der Reihe der Oxymaleïnsäure an, und darum bezeichnen wir sie als: Oxysebaceïnsäure, $C_{10}H_{15}(OH)O_4$. Zu ihrer Darstellung wird bibromsebacinsaures Natron so lange mit Wasser gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure keine Ausscheidung von Bibromsebacinsäure mehr giebt. Die Lösung wird darauf auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, der zerriebene Rückstand über Schwefelsäure vollkommen getrocknet und dann mit absolutem Alkohol extrahirt; die vom Bromnatrium, das mit geringen Spuren eines organischen Natronsalzes seiner grössten Menge nach ungelöst bleibt, abfiltrirte Lösung wird mit einer Lösung von reinem Natronhydrat in absolutem Alkohol bis zur Neutralisation versetzt. Hierbei fallen die Natronsalze der organischen Säuren als blendend weisse, krystallinisch flockige Niederschläge aus; diese löst man nach dem Ausziehen mit absolutem Alkohol in Wasser auf, fällt aus dieser wässrigen Lösung mit Bleiacetat die unlöslichen Bleisalze aus und zerlegt diese endlich mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, wässrige Lösung enthält die neuen organischen Säuren, von denen nach dem Eindampfen dieser Lösung bis zu einer bestimmten Concentration die Oxysebaceïnsäure in Form von kleinen, weissen, krystallinischen Körnern auskrystallisirt. Aus der Mutterlauge erhält man nach weiterem Concentriren unter Umständen in kleiner Menge eine zweite Ausscheidung derselben Säure, der Hauptsache nach aber enthält die Mutterlauge nur noch unkrystallinische, syrupförmig zurückbleibende Producte, die nicht eine einheitliche Säure zu repräsentiren scheinen, da die Analysen der aus ihnen dargestellten Salze recht differirende Resultate ergaben. — Die weitere Untersuchung dieser Producte muss vorbehalten bleiben.

Die Oxysebaceïnsäure ist in heissem Wasser, wie in kaltem Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; aus diesen Lösungen erhält man sie, wie gesagt, meist in Form kleiner Krystallkörner, die zuweilen zu Aggregaten kleiner Krystallwärzchen zusammengelagert sind, an denen jedoch auch unter dem Mikroskop eine deutliche Krystallform nicht zu erkennen ist. Von Aether wird die Säure nur bei anhaltendem Kochen in geringer Menge aufgenommen, sie scheidet sich aber aus dieser Lösung erst bei vollständigem Eindunsten als strahligkrystallinische Masse wieder aus. — In Benzol und Chloroform ist die Säure vollkommen unlöslich. Sie schmilzt bei 143° C. (uncorr.) und erstarrt aus dem geschmolzenen Zustand bei 90—87° C. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur erleidet die Säure Zersetzung, ist also nicht sublimirbar.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	55.55	55.27	55.31 pCt.
H	7.4	8.26	7.9 »

Oxysebaceïnsaures Natron[1]), $Na_2 . C_{10}H_{14}O_5$. Das Salz ist ausserordentlich leicht löslich und kann aus dieser Lösung nicht krystallisirt erhalten werden; man erhält es am besten durch Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Natronlösung, es scheidet sich dabei als farbloser Niederschlag aus, der nach dem Trocknen ein sandigkrystallinisches Pulver darstellt. Das bei 200° C. getrocknete Salz liess bei der Analyse finden:

	Berechnet	Gefunden
Na	17.6	17.3 pCt.

Wir haben auch versucht, die Bibromsebacinsäure durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zu zersetzen, in der Erwartung, dabei, analog der Entstehung der Acetylendicarbonsäure, die zweifach ungesättigte Säure, $C_{10}H_{14}O_4$ zu erhalten; allein diese Reaction verläuft so complicirt, dass man, um die einzelnen Producte in zur näheren Untersuchung genügenden Mengen isoliren zu können, grössere Quantitäten von Bibromsebacinsäure, als uns im Augenblick zu Gebote standen, verarbeiten muss. Bis jetzt konnten wir drei verschiedene bromfreie Säuren als Producte der Reaction constatiren. Zwei von ihnen sind syrupförmig, die dritte ist fest. Die letztere ist in Wasser unlöslich, wird aus ihren Salzlösungen durch Säuren in Form eines weissen, flockigen Niederschlages gefällt, löst sich leicht in Aether und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen, weissen

[1]) Die Oxysebaceïnsäure sowohl, wie ihr Natronsalz erwiesen sich als optisch inactiv.

Wärzchen; sie schmilzt erst bei 230° C. unter theilweiser Zersetzung. Die Untersuchungen über diese Reaction werden in meinem Laboratorium fortgesetzt, und ebenso lasse ich die Zersetzung, welche das Kalk- und das Barytsalz der Bibromsebacinsäure erleiden, studiren.

Dioxysebacinsäure, $C_{10}H_{16}(OH)_2O_4$, entsteht beim Kochen von bibromsebacinsaurem Silber, oder besser, wenn man die wässrige Lösung der freien Säure mit frischgefälltem Silberoxyd zum lebhaften Sieden erhitzt. Auch diese Zersetzung ist keine glatte, was schon an der beim Erhitzen sofort eintretenden Entwicklung von Kohlensäure zu erkennen ist. — Die nach beendigter Reaction von dem Bromsilber abfiltrirte Lösung wird zunächst durch Schwefelwasserstoff von dem gelösten Silber befreit und nach Entfernen des Schwefelsilbers [1]) bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Beim Stehen über Schwefelsäure erstarrt dieser Syrup zu einer weissen Krystallmasse, die sich nach dem Abpressen eines dicken, klebrigen Oeles als reine Dioxysebacinsäure ergab. Es sei gleich erwähnt, dass dieses klebrige Oel nach langem Stehen theilweise nochmals dieselben Krystalle ausscheidet, und dass es, nach neueren Untersuchungen des Hrn. Klie, durchaus die Zusammensetzung der Dioxysebacinsäure hat und von den Salzen der krystallisirten Säure in nichts wesentlichem verschiedene Salze bildet. Die Frage, ob in demselben eine besondere Modification der Dioxysebacinsäure vorliegt, muss noch unentschieden bleiben. — Die Ausbeute an reiner krystallisirter Säure ist keine besonders günstige: statt der theoretisch sich berechnenden 64 pCt. wurden höchstens 25 pCt. erhalten.

Die Dioxysebacinsäure ist in Wasser äusserst leicht löslich, ebenso in Alkohol und Eisessig; nur wenig löslich ist sie in Aether und ganz unlöslich in Benzol und Chloroform. Wir konnten sie aus allen Lösungsmitteln nur in undeutlich krystallisirten Formen, in Körnern oder kleinen Wärzchen, erhalten. Eine eigenthümliche Erscheinung zeigt die wässrige Lösung, wenn sie mässig concentrirt ist. Auf Zusatz von Wasser entsteht dann nämlich eine milchige Trübung, die auf Zugabe von mehr Wasser und ebenso beim Erwärmen wieder verschwindet, ohne dass sie jedoch im letzteren Fall beim Erkalten wieder einträte. — Die Säure schmilzt bei 130° C. (uncorr.) und die geschmolzene Masse erstarrt wieder bei circa 85° C. — Ueber den Schmelzpunkt erhitzt verliert sie an Gewicht, offenbar in Folge von Zersetzung, denn auch bei längerem Erhitzen auf dieselbe Temperatur wird nicht constantes Gewicht erhalten. Die dabei braun gefärbte, geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten nicht wieder

[1]) Dem Schwefelsilber wird nach dem erschöpfenden Auswaschen mit Wasser ein in diesem unlösliches Oel durch Aether entzogen, das wir noch nicht näher untersucht haben.

und ist auch nicht direct in Wasser löslich. Erst nach lange fortgesetztem Kochen mit Wasser geht ein Theil in Lösung, und aus dieser resultirt nach dem Eindampfen wieder die ursprüngliche Säure. Während ein Theil der Säure durch das Erhitzen also tiefer zersetzt ist, ist ein anderer Theil nur in ein Anhydrid verwandelt.

Auch die Dioxysebacinsäure ist optisch inactiv: weder die Lösungen der freien Säure noch die des Natronsalzes bewirken eine Drehung des polarisirten Lichtes. — Beim Erhitzen und Eindampfen der alkoholischen Lösung der Säure resultirt ein dünnflüssiges, in Wasser unlösliches Oel, das offenbar der Aethylester ist. —

Die Analyse der reinen, bei 130° C. schmelzenden Säure liess finden:

	Berechnet	Gefunden
C	51.3	51.5 pCt.
H	7.7	8.06 »

Die wässrige Lösung der freien Säure giebt weder mit Kalksalzen noch mit Kaliumacetat eine Fällung.

Das dioxysebacinsaure Natron, $Na_2 . C_{10}H_{16}O_6$, ist in Wasser äusserst leicht löslich und wird erst beim vollständigen Eindunsten der Lösung als undeutlich krystallinischer Rückstand erhalten. Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Säure und der ihr entsprechenden Menge Natron erhält man das Salz als einen weissen voluminösen Niederschlag, der nach dem Trocknen hygroskopisch ist. Das bei 120° getrocknete Salz ergab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Na	16.34	16.4 pCt.

Die eingehendere Untersuchung der beiden beschriebenen Oxyderivate der Sebacinsäure hat Hr. Klie übernommen; ich hoffe in nächster Zeit das Nähere darüber zu berichten.

Freiburg i/Br., October 1887.

594. Th. Zincke: Untersuchungen über β-Naphtochinon. IV.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 27. October.)

Trichlordiketohydronaphtalin und Phenylentrichloräthylenketon von Th. Zincke und C. Frölich.

Bei der Einwirkung von Chlor auf β-Naphtochinon in essigsaurer Lösung bildet sich fast immer, wie wir bereits in unserer ersten Mittheilung[1]) hervorgehoben haben, das Monochlorderivat; nur ausnahmsweise und unter nicht näher festzustellenden Bedingungen haben wir kleine Mengen von Dichlor-β-naphtochinon beobachten können.

Die Menge des eingeleiteten Chlors kommt dabei kaum in Betracht, auch die mit Chlor gesättigte Lösung enthält kein Dichlor-β-naphtochinon; sie giebt, wenn sie sofort mit Wasser gefällt wird, Monochlor-β-naphtochinon, oder den früher erwähnten weissen Körper, welcher beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in dieses letztere übergeht und wohl nur ein Hydrat desselben sein dürfte.

Bleibt dagegen die chlorhaltige Flüssigkeit einige Zeit, etwa ein bis zwei Tage, stehen, so wirkt das Chlor weiter ein, wobei aber keine Substitution, sondern im Wesentlichen eine Addition von einem Molekül Chlor stattfindet; Wasser fällt aus der essigsauren Lösung jetzt das Dihydrat eines Trichlorderivats von der Zusammensetzung $C_{10}H_5Cl_3O_2$, dessen Constitution durch die Formel $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO - CO\\ \qquad\ \ |\\ CHCl - CCl_2\end{array}\right.$ ausgedrückt werden muss. Dieselbe ergiebt sich schon aus der Bildungsweise; als Zwischenproduct entsteht das Monochlorid $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO - CO\\ \qquad\ \ |\\ CH = CCl\end{array}\right.$, welches unter Lösung der doppelten Bindung 2 Atome Chlor aufnimmt. Vollzöge sich dagegen die Bildung des Trichlorids aus dem Dichlorchinon $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO - CO\\ \qquad\ \ |\\ CCl = CCl\end{array}\right.$ durch Aufnahme von 1 Molekül Salzsäure, so hätte auch die Formel $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO - CO\\ \qquad\ \ |\\ CCl_2 - CHCl\end{array}\right.$ in Betracht gezogen werden müssen. Wir haben aber weder das Dichlorid auf dem angegebenen Wege

[1]) Diese Berichte XIX, 2493.

erhalten können, noch ist es uns gelungen, an dasselbe Salzsäure zu addiren[1]).

Das Trichlorderivat ist also kein eigentliches β-Naphtochinonderivat, es darf nicht als Trichlor-β-naphtochinon bezeichnet werden; der Stammkohlenwasserstoff würde ein Hydronaphtalin sein und die beste Bezeichnung ist demnach: Trichlordiketohydronaphtalin.

Am meisten Interesse verdient das Verhalten desselben gegen Alkali; es schliesst sich in dieser Beziehung an das Dichlor-β-naphtochinon, und nicht an das Phenylentetrachloräthylenketon an[2]), aber während aus dem Dichlorchinon Indonaphtenderivate hergestellt werden können, liefert das Trichlorid Abkömmlinge eines Hydrindonaphtens.

Beim Behandeln mit Alkali entsteht aus dem Trichlorid eine Oxysäure, welche durch die Formel

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(OH).COOH \\ \rangle CCl_2 \\ CHCl \end{matrix}$$

ausgedrückt und als Phenylentrichloräthylenglycolsäure oder als Trichloroxyhydrindonaphtencarbonsäure bezeichnet werden muss. Durch Oxydation lässt sich diese Säure in das Keton

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO \\ \rangle CCl_2 \\ CHCl \end{matrix}$$

Phenylentrichloräthylenketon oder Trichlorketohydrindonaphten überführen, welches sich seinerseits genau so verhält wie das früher beschriebene Tetrachlorketon, von Alkali wird es gelöst und unter Abspaltung von Salzsäure in *o*-Dichlorvinylbenzoësäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ C_2HCl_2 \end{matrix}$ übergeführt.

Diese letztere Reaction zeigt, dass die für das Trichlorid gegebene Formel die richtige ist, da nach den bisherigen Erfahrungen eine Spaltung des Kohlenstoffringes innerhalb der Gruppe —CO—CHCl—

---

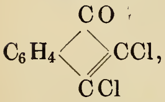
1) Die Addition von Salzsäure an das Dichlor-β-naphtochinon wurde in verschiedener Weise zu erreichen gesucht; die essigsaure Lösung wurde mit Salzsäure gesättigt; zuerst längere Zeit stehen gelassen, dann im geschlossenen Rohr erhitzt: sie wurde ferner mit Phosphorchlorid behandelt, um auf diese Weise die Salzsäure in der Flüssigkeit selbst entstehen zu lassen. In der Kälte konnte keine Einwirkung beobachtet werden, beim Erhitzen im geschlossenen Rohr entstand Chloroxy-α-naphtochinon, dessen Bildung leicht verständlich ist und das auch, wie wir weiter fanden, beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure oder mit Wasser selbst entsteht.

2) Diese Berichte XX, 2053.

nicht einzutreten scheint, während, wenn die Gruppe $—CO—CCl_2—$ vorhanden ist, der Ring sich unter Aufnahme von Wasser leicht spaltet.

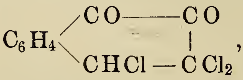
Neben der oben erwähnten Oxysäure entsteht bei der Einwirkung von Alkali (auch von kohlensaurem) in kleiner Menge jedenfalls noch die Säure $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.COOH\\C_2HCl_2\end{smallmatrix}$, da bei der Oxydation des Rohproductes häufig geringe Quantitäten von *o*-Dichlorvinylbenzoësäure erhalten wurden, deren Auftreten nur durch die vorherige Bildung jener Ketonsäure verständlich wird.

Auch die Entstehung kleiner Mengen des Dichlorketons,



wurde bisweilen bei der Oxydation beobachtet, das Alkali muss somit unter Umständen auch direct Salzsäure entzogen haben, wodurch Dichlor-β-naphtochinon sich gebildet hat, welches dann weiter verwandelt worden ist.

Trichlordiketohydronaphtalinhydrat,



, $2H_2O$.

Man vertheilt β-Naphtochinon in der 10 bis 12fachen Menge Eisessig und leitet ohne zu kühlen Chlor ein, bis die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat und freies Chlor enthält, filtrirt und lässt ein bis zwei Tage verschlossen stehen, wobei der Geruch nach Chlor nicht verschwinden darf, durch Zusatz von Wasser fällt das Trichlorid in dicken, weissen Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt werden können. Sehr schön erhält man es durch freiwilliges Verdunsten der essigsauren Lösung, sowie aus einer Lösung in Aether und Benzin. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt, enthält es ebenfalls 2 Molekül Wasser.

Das Trichlorid bildet grosse, glänzende, gut ausgebildete, farblose Krystalle, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen und bei 112° unter Verlust von Wasser schmelzen; bei weiterem Erhitzen (180°) tritt Rothfärbung ein, indem unter Abspaltung von Salzsäure Dichlor-β-naphtochinon entsteht.

Im wasserfreien Zustand ist das Trichlorid schwer rein zu erhalten; bei 100° getrocknet hinterbleibt ein zähe, gelbliche Masse[1]),

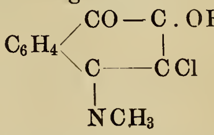
---

[1]) Die directe Wasserbestimmung hat annähernde Zahlen ergeben; die Elementaranalysen sind mit dem wasserhaltigen Chlorid ausgeführt worden.

welche in Benzol gelöst, stark gefärbte Krystalle lieferte, welche gegen 128⁰ schmolzen und andere Formen zeigten als das wasserhaltige Chlorid. Bei weiterem Umkrystallisiren ging der Schmelzpunkt langsam herunter und die Analyse ergab, dass wieder Wasser aufgenommen worden war.[1])

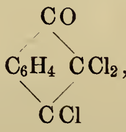
Acetylchlorid und Acetanhydrid verändern das Trichlorid nicht oder wenn sie Wasser entzogen haben, so wird dasselbe doch rasch wieder aufgenommen.

Danach erscheint es nicht unmöglich, dass das Trichlorid das Wasser nicht als Krystallwasser enthält, sondern als ein 4werthiger Alkohol mit 2 Gruppen: $C<^{OH}_{OH}$ anzusehen ist; ein solcher muss sich natürlich in sehr vielen Fällen wie ein Diketon verhalten.

Salzsaures Hydroxylamin wirkt weder in alkoholischer noch in essigsaurer Lösung ein; Methylamin führt beim Erwärmen in alkoholischer Lösung rasch Rothfärbung herbei und es scheidet sich ein Körper in intensiv rothen, metallglänzenden Schuppen aus, welche bei 200⁰ schmelzen und in Alkali ohne Veränderung löslich sind; die Zusammensetzung entspricht der Formel: 

und entsteht die Verbindung aus zunächst sich bildendem Dichlor-β-naphtochinon; wir haben sie zum Vergleich aus letzterem dargestellt. Neben dieser Verbindung bilden sich bei der Einwirkung von Methylamin auf das Trichlorid noch zwei farblose Producte, bei 237⁰ und bei 160⁰ schmelzend, welche noch nicht näher untersucht sind.

Anilin führt eine ähnliche Umsetzung herbei, aber weit weniger leicht, man erhält eine geringe Quantität des aus Dichlor-βnaphtochinon entstehenden Anilids.

Gegen Zinnchlorür scheint es sich im Wesentlichen ähnlich zu verhalten wie das Tetrachlorketon,  d. h., es tritt Entziehung von 2 Atom Chlor ein, welche aber hier von einer Reduction begleitet ist. Sehr glatt verläuft die Reaction keineswegs, da aus dem Reductionsproduct nur verhältnissmässig kleine Mengen von Monochlor-β-naphtochinon durch Oxydation abzuscheiden waren.

---

[1]) Gefunden 42.73 pCt. Kohlenstoff und 2.74 pCt. Wasserstoff, statt 44.44 pCt. Kohlenstoff und 1.89 pCt. Wasserstoff.

Trichloräthylenphenylenglycolsäure (Trichloroxyhydrindonaphtencarbonsäure),

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(OH).COOH \\ \\ CHCl \end{matrix} \rangle CCl_2 .$$

Diese Säure entsteht beim Lösen des Trichlorids in verdünnter kalter Natronlauge oder in Sodalösung; bei Anwendung von Natronlauge erfolgt die Lösung rasch und man erhält, wenn Erwärmung vermieden wird, eine farblose klare Flüssigkeit, beim Erwärmen tritt dagegen Trübung und Abscheidung schmutzig grauer Flocken ein. Sodalösung wirkt viel langsamer ein, doch kann ohne Schaden etwas erwärmt werden.

Beim Ansäuern fällt die Säure ölförmig aus, sie konnte nicht zum Erstarren gebracht werden, was wohl auf geringe Beimengungen zurückzuführen ist (vergl. oben).

Durch den Methyläther und dessen Acetylderivat, sowie durch ihr Verhalten bei der Oxydation ist sie indessen hinreichend charakterisirt.

Der Methyläther, $C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(OH).COOCH_3 \\ \\ CHCl \end{matrix} \rangle CCl_2$ durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure gewonnen, krystallisirt in farblosen, glänzenden, gut ausgebildeten, monoklinen Krystallen, welche bei 150° schmelzen. Mit Acetylchlorid auf 100° erhitzt, geht er in die Acetylverbindung über, welche in kleinen, bei 114—116° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Phenylentrichloräthylenketon (Trichlorketohydrindonaphten),

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO \\ \\ CHCl \end{matrix} \rangle CCl_2 .$$

Dieses Keton entsteht leicht durch Oxydation der eben erwähnten Oxysäure mit verdünnter Chromsäure. Die Abscheidung kann aber unterlassen werden, man oxydirt direct die mit Essigsäure angesäuerte alkalische Lösung des Trichlordiketohydronaphtalins. Das Keton scheidet sich anfangs ölig aus, wird aber nach einiger Zeit fest; durch Behandeln mit etwas Sodalösung werden etwa vorhandene Säuren entfernt, und dann aus verdünntem Alkohol oder Methylalkohol umkrystallisirt.

Das Keton bildet dicke zugespitzte, kaum gefärbte Nadeln oder Prismen, von eigenthümlichem, an Benzophenon erinnernden Geruch,

es schmilzt bei 58—59°. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich langsam, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

Von salzsaurem Hydroxylamin wird es nicht verändert; verschiedene primäre Amine entziehen zunächst Salzsäure und geben dann weiter Derivate des Dichlorketons, $C_6H_4\left\langle{CO \atop CCl}\right\rangle CCl$. Am leichtesten reagirt Methylamin und wurde die auf diese Weise dargestellte Verbindung genau mit der früher erhaltenen verglichen und identificirt.

Zinnchlorür wirkt augenscheinlich chlorentziehend ein, es ist uns aber bis jetzt nicht gelungen, das Monochlorketon, $C_6H_4\left\langle{CO \atop CH}\right\rangle CCl$ isoliren zu können. Wir erhielten zunächst ein flüssiges Reductionsproduct, welches bei vorsichtigem Behandeln mit Chromsäure einen gelben Körper lieferte. Dieser ist aber nicht mit Wasserdämpfen flüchtig und dürfte daher kaum das Monochlorderivat enthalten. Wir vermuthen, dass Polymerisation eingetreten ist, welche wir schon mehrfach beobachtet haben.

Von kohlensaurem Natron wird das Trichlorketon nicht gelöst, Aetznatron löst es dagegen leicht unter Bildung von *o*-Dichlorvinylbenzoësäure.

Chlor wirkt darauf nicht ein, es ist in keiner Weise gelungen, das Trichlorderivat in das Tetrachloräthylenphenylenketon überzuführen.

o-Dichlorvinylbenzoësäure,

$$C_6H_4<{COOH \atop C_2HCl_2}.$$

Entsteht beim Lösen des Trichloräthylenphenylenketons in Alkali, beim Ansäuern der Lösung fällt die Säure in feinen Nädelchen aus, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, lange, feine Nadeln von 120—121° Schmelzpunkt geben. Natriumamalgam eliminirt unter Addition von Wasserstoff das Chlor; es entsteht *o*-Aethylbenzoësäure (Schmelzpunkt 68°).

Der Methyläther, $C_6H_4<{COOCH_3 \atop C_2Cl_2H}$ krystallisirt in dicken Nadeln oder prismatischen Krystallen, welche bei 47° schmelzen.

Die Bildung der *o*-Dichlorvinylbenzoësäure erfolgt natürlich in derselben Weise wie die der früher beschriebenen *o*-Trichlorvinylbenzoësäure; als erstes Product wird die Säure $C_6H_4<{CClH.CCl_2 \atop COOH}$ entstehen, welche dann Salzsäure abgiebt, doch lässt sich nicht entscheiden, welches Chloratom austritt.

595. Th. Zincke und A. Th. Lawson: Untersuchung über Orthoamidoazoverbindungen und Hydrazimidoverbindungen. III.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. October.)

Am Schlusse unserer ersten Mittheilung[1]) über *o*-Amidoazoverbindungen haben wir darauf hingewiesen, dass das *o*-Amidoazotoluol, welches im Allgemeinen das Verhalten einer Amidoverbindung, entsprechend der Formel: $C_7H_6\begin{cases}NH_2\\N:NC_7H_7\end{cases}$ zeigt, auf Grund seines Verhaltens bei der Oxydation und wegen der Bildung eines Diazohydrürs bei der Reduction der Diazosalze auch als Hydrazimidoverbindung $C_7H_6\begin{cases}NH\\\dot{}\\N.NHC_7H_7\end{cases}$ angesehen werden könne. Wir fügten hinzu, dass man dann aber auch umgekehrt die aus β-Naphtylamin und Diazosalzen entstehenden Verbindungen, welche von uns bis jetzt als Hydrazimidoverbindungen angesprochen worden sind, als *o*-Amidoazoverbindungen gelten lassen müsse und dass dieselben wahrscheinlich auch ähnliche Umwandlungsproducte, also vor Allem Diazoverbindungen und Diazohydrüre geben würden.

Die Wiederaufnahme der Untersuchung jener Verbindungen hat unsere Vermuthung durchaus bestätigt; es ist uns gelungen, leidlich gut charakterisirte Salze, ferner Diazoverbindungen und Diazohydrüre aus den β-Naphtylaminabkömmlingen darzustellen, welche in ihrem Verhalten den aus *o*-Amidoazotoluol erhaltenen gleichen. Nicht gelungen ist die Darstellung der Diazoimide aus den Perbromiden; auch die Zersetzungsproducte dieser vielleicht sehr unbeständigen Imide, welche nach den bei dem *o*-Amidoazotoluol gemachten Erfahrungen identisch sein müssen mit den Oxydationsproducten[2]) der Azoverbindungen, konnten nicht beobachtet werden.

Ausgeführt sind die Versuche mit dem Benzolazo-β-Naphtylamin — aus β-Naphtylamin und Benzoldiazochlorid — und dem Naphtalinazo-β-Naphtylamin (β-Amidoazonaphtalin) — aus β-Naphtylamin und β-Naphtalindiazochlorid. Auch mit dem von Meldola zuerst dargestellten *m*-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin haben wir einige vergleichende Versuche angestellt und dabei ein ähnliches Verhalten beobachtet, so dass uns jetzt die Bil-

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1461.

[2]) Diese Berichte XIX, 1456.

dung einer Nitrosoverbindung, welche nach Meldola durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht, wenig wahrscheinlich erscheint.

Benzol-azo-β-Naphtylamin.

1. Salze.

Die basischen Eigenschaften dieser Verbindung sind früher übersehen worden [1]), sie treten auch bei weitem weniger scharf hervor, als beim *o*-Amidoazotoluol; die Salze sind wenig gefärbt, sie gehen aber bei grösserem Ueberschuss von Säure leicht mit dunkelvioletter Farbe in Lösung und misslingt ihre Darstellung bei Anwendung von zu viel Säure sehr häufig. Wasser und Alkohol zersetzen die Salze leicht, Eisessig weniger und wird die Darstellung derselben deshalb am besten in essigsaurer Lösung ausgeführt.

Salzsaures Salz. Man löst 1 Theil der Azoverbindung in 15 Theile Eisessig und setzt 3 Theile concentrirter Salzsäure hinzu. Das Salz scheidet sich sofort in gelblichen Nadeln ab, es wird mit wenig salzsäurehaltigem Eisessig ausgewaschen und über Kalihydrat getrocknet, wobei es indessen etwas Salzsäure abgiebt.

0.3941 g so behandelte Substanz gaben 0.1513 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\N_2C_6H_5, HCl\end{cases}$	Gefunden
HCl	12.87	9.75 pCt.

Das schwefelsaure Salz wird in derselben Weise dargestellt; es bildet bräunlich gelbe Nadeln. Zur Analyse wurde es wiederholt stark ausgepresst und kurze Zeit neben Kali getrocknet.

	Berechnet für $C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\N_2C_6H_5H_2SO_4\end{cases}$	Gefunden
H_2SO_4	28.41	29.31 pCt.

Der Ueberschuss an Schwefelsäure erklärt sich leicht, da das Salz seiner Zersetzlichkeit wegen nicht ausreichend ausgewaschen werden konnte.

2. Diazoverbindungen.

Nach unseren Beobachtungen gelingt die Darstellung dieser Verbindungen leicht und sicher in essigsaurer Lösung durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure. Alle Versuche mit anderen Lösungsmitteln haben ungenügende Resultate ergeben, so z. B. Wasser oder Alkohol mit wechselnden, zum Theil grossen Mengen von Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure; auch in concentrirter Schwefelsäure liess sich keine Diazotirung erzielen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 796.

Aus der essigsauren Lösung lassen sich mit Ausnahme des schwefelsauren Salzes die Diazosalze nur schwierig abscheiden; sie sind braunroth gefärbt und leicht zersetzlich. Von den bekannten Umwandlungen verläuft nur die mit Wasser ausreichend glatt; mit Alkohol sowie mit Jodwasserstoff tritt Verharzung ein. Leicht gelingt die Darstellung des Perbromids und auch die Reduction zu einem Diazohydrür ist ohne Schwierigkeiten durchführbar.

Zur Darstellung des Diazochlorids, welches zu den Umwandlungen benutzt wurde, löst man 1 Th. der Azoverbindung in 15 Th. heissem Eisessig, setzt 3 Th. concentrirter Salzsäure zu, lässt vollständig erkalten und leitet in den dicken Brei des salzsauren Salzes kurze Zeit salpetrige Säure ein und lässt stehen, bis eine klare, dunkelrothe Lösung entstanden ist. Tritt dieses nicht ein, sondern bleibt Salz ungelöst, so muss noch etwas salpetrige Säure eingeleitet werden, doch ist ein zu grosser Ueberschuss derselben zu vermeiden.

Durch Zusatz von absolutem Alkohol und Aether kann das Diazochlorid theilweise abgeschieden werden, mit Platinchlorid versetzt, entsteht ein Platindoppelsalz; dasselbe ist beständig und bildet kleine gelbe, schwer lösliche Nadeln.

0.2270 g desselben hinterliessen beim Glühen 0.0486 g Platin.

	Berechnet für $(C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}N_2Cl\\N_2C_6H_5\end{matrix}\right.)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	20.97	21.4 pCt.

Das Diazosulfat wird ebenso dargestellt wie das Chlorid; es ist schwerer löslich und scheidet sich auf Zusatz von Alkohol und Aether in braunen Nadeln aus.

Diazoperbromid, aus der essigsauren Lösung des Chlorids durch Zusatz von Bromwasser erhalten, bildet kleine hochrothe Nadeln; mit Alkohol zusammengebracht, verharzt es rasch.

0.1626 g gaben mit Kalk geglüht 0.1640 g Bromsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}N_2Br_3\\N_2C_6H_5\end{matrix}\right.$	Gefunden
Br	43.71	42.86 pCt.

Wässriges und alkoholisches Ammoniak zersetzen das Perbromid, ohne dass stärkere Stickstoffentwicklung stattfindet; die Abscheidung eines Diazoimids hat indessen trotz zahlreicher Versuche nicht gelingen wollen.

Verhalten der Diazosalze gegen Wasser.

Wird die auf angegebene Weise erhaltene essigsaure Lösung des Diazochlorids mit Wasser verdünnt, so tritt sehr bald Entwicklung von Stickgas ein und ein rother Körper scheidet sich ab. Erwärmen

ist zur Vollendung der Reaction nicht nöthig, sie verläuft sogar am glattesten, wenn zum Verdünnen Eiswasser angewendet wird.

Die abgeschiedene Verbindung krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in metallisch glänzenden tiefrothen Nadeln, welche bei 132—133° schmelzen; in Alkali ist sie fast unlöslich, mit Säuren bildet sie unbeständige Salze.

Wie ein genauer Vergleich gezeigt hat, ist diese Verbindung nichts anderes als das sogenannte Benzolazo-β-Naphtol, welches durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf β-Naphtol entsteht.

Verhalten der Diazosalze gegen Reductionsmittel.

Diazohydrür $C_{10}H_6 < {N_2H \atop N_2C_6H_5}$.

Zur Reduction eignet sich am besten Zinnchlorür, doch kann auch schweflige Säure oder saures schwefligsaures Alkali angewendet werden. Die Lösung des Diazosalzes darf keinen bemerkenswerthen Ueberschuss von salpetriger Säure enthalten, da sonst die Reduction sehr leicht misslingt. Die Zinnchlrürlösung wird langsam zu der gut gekühlten essigsauren Lösung des Diazochlorids gesetzt, wodurch zunächst ein rothbrauner Niederschlag — wahrscheinlich ein Zinndoppelsalz — sich abscheidet, welches sich bei weiterem Zusatz von Zinnchlorür löst; ist alles in Lösung gegegangen, so wird die bräunliche Flüssigkeit noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten filtrirt und mit Wasser das Diazohydrür ausgefällt. Der getrocknete Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Eisessig oder Benzol gereinigt.

Farblose, glänzende Nadeln, welche bei 204—205° schmelzen; die durch Umkrystallisiren aus Benzol erhaltenen verwittern rasch an der Luft.

0.1282 g bei 100° getrocknet gaben 0.3466 g Kohlensäure und 0.0558 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_6 < {N_2H \atop N_2C_6H_5}$	Gefunden
C	73.84	73.71 pCt.
H	4.61	4.83 »

Das Diazohydrür des Benzolazo-β-naphtylamins gleicht in seinem Verhalten durchaus der entsprechendem Verbindung des *o*-Amidoazotoluols; es ist indifferent, lässt sich nicht weiter reduciren und geht unter dem Einfluss oxydirender Mittel leicht wieder in Diazoverbindungen über; in essigsaurer Lösung mit Brom behandelt entsteht das oben beschriebene Diazoperbromid, welches auf diese Weise leicht rein erhalten werden kann; mit

Chlor bildet sich eine unbeständige Verbindung, wahrscheinlich ein Diazoperchlorid; Salpetersäure führt in Diazonitrat über, dessen Vorhandensein leicht an der Zersetzung mit Wasser erkannt werden kann.

Wird das Diazohydrür mit Acetylchlorid einige Zeit auf 100° erhitzt, so entsteht die Acetylverbindung, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird; sie bildet stark glänzende farblose Nadeln, welche bei 137—139° schmelzen.

0.2229 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0.5810 g Kohlensäure und 0.0953 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_6<{N_2C_2H_3O \atop N_2C_6H_5}$		Gefunden
C	71.52	71.06 pCt.
H	4.63	4.75 »

Naphtalinazo-β-Naphtylamin (β-Amidoazonaphtalin).

1. Salze.

Die Darstellung derselben geschieht ebenfalls in Essigsäurelösung und ist auch hier ein zu grosser Ueberschuss von Säure zu vermeiden, da sonst die Abscheidung der Salze gar nicht oder doch nur unvollkommen erfolgte. Von Wasser und Alkohol werden die Salze rasch zerlegt, weniger von Essigsäure, sie scheinen etwas beständiger zu sein als die der entsprechenden Benzolverbindung.

Das salzsaure Salz bildet kleine bräunlich gelbe Nadeln; beim Trocknen verliert es etwas Salzsäure.

0.6296 g im Vacuum getrocknet gaben 0.1990 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_6<{NH_2HCl \atop N_2C_{10}H_7}$		Gefunden
HCl	10.94	9.55 pCt.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in schmutzig gelben oder bräunlichen Nadeln; zur Analyse wurde es stark ausgepresst und im Vacuum getrocknet.

0.5390 g gaben 0.3126 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{10}H_6<{NH_2H_2SO_4 \atop N_2C_{10}H_7}$		Gefundon
H_2SO_4	24.3	23.87 pCt.

2. Diazoverbindungen.

Zur Darstellung des Diazochlorids verfährt man genau so wie oben angegeben; die Umwandlung des salzsauren Salzes erfolgt aber langsamer und man muss nach dem ersten Einleiten einige Zeit stehen lassen, einen Ueberschuss an salpetriger Säure aber namentlich dann vermeiden, wenn das Diazosalz reducirt werden soll.

In essigsaurer Lösung ist das Diazochlorid beständig; bei Gegenwart von Alkohol oder Wasser zersetzt es sich rasch; mit Platinchlorid entsteht ein Doppelsalz; auf Zusatz von Bromwasser zu der essigsauren Lösung scheidet sich das Perbromid in kleinen braunrothen Nädelchen ab.

Verhalten gegen Wasser. Von Wasser wird das Diazochlorid, ohne dass Erwärmung nöthig wäre, in derselben Weise zersetzt, wie das Diazosalz des Benzolazo-β-naphtylamins. Unter Entwicklung von Stickgas scheidet sich ein braunrother Niederschlag ab, welcher aus Alkohol, Eisessig und Xylol umkrystallisirt, tiefrothe glänzende Nadeln liefert, welche bei 175—176^0 schmelzen.

Diese Verbindung ist das von Nietzki und Goll[1]) beschriebene β-Oxyazonaphtalin; es wurde von demselben sowohl durch Einwirkung von β-Naphtalindiazosalz auf β-Naphtol, als auch durch Diazotiren des β-Amidoazonaphtalins bei Gegenwart von Wasser und Schwefelsäure gewonnen. Im letzteren Falle entsteht ein braunrother Niederschlag, welcher mit Alkohol gekocht die erwähnte Oxyazoverbindung liefert.

Nach unseren Versuchen kann wohl als erwiesen angenommen werden, dass jener Niederschlag bereits das Zersetzungsproduct der Diazoverbindung ist, wie dieses auch Nietzki und Goll vorauszusetzen scheinen.

Reduction des Diazochlorids. Diazohydrür, $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N_2H}{N_2C_{10}H_7}$.

Die Reduction gelingt leicht mit Zinnchlorür, sobald kein Ueberschuss von salpetriger Säure vorhanden ist. Anfangs entsteht ein rothbrauner Niederschlag, welcher sich bei weiterem Zusatz wieder löst. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reduction zu Ende geführt, nach dem Erkalten filtrirt, mit Wasser verdünnt und der entstandene Niederschlag anfangs aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Diazohydrür krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 202—204^0 schmelzen; in heissem Alkohol und heissem Eisessig ist es leicht, in Benzol schwer löslich.

0.16193 g Substanz bei 110^0 getrocknet gaben 0.4556 g Kohlensäure und 0.0679 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N_2H}{N_2}>C_{10}H_7$	Gefunden
C	77.41	76.74 pCt.
H	4.51	4.64 »

[1]) Diese Berichte XIX, 1281. Nietzki und Goll haben auch Versuche zur Darstellung von Salzen der Amidoazoverbindung gemacht, dieselben aber nicht erhalten können, was vielleicht durch das angewandte Lösungsmittel oder durch zu viel zugesetzte Säure herbeigeführt worden ist.

Im Verhalten stimmt es vollständig mit dem oben beschriebenen Hydrür überein; mit Brom geht es in essigsaurer Lösung in das Perbromid über, mit Salpetersäure entsteht Diazonitrat. Nicht gelungen ist uns dagegen die Darstellung einer Acetylverbindung. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Wasserbad erfolgte keine Einwirkung, beim Erhitzen auf 110° trat Verharzung ein.

Eine Ausdehnung unserer Versuche auf die aus β-Naphtylamin und Diazophenolen dargestellten Verbindungen[1]) haben wir vorläufig für unnöthig erachtet; die mitgetheilten Beobachtungen dürften wohl genügen, um das allgemeine Verhalten der β-Naphtylaminazoderivate darzulegen. Es kann jetzt kein Zweifel mehr darüber sein, dass diese Verbindungen in Bezug auf Bildung von Salzen und Diazoverbindungen nicht wesentlich verschieden sind von den *o*-Amidoazoverbindungen der Benzolreihe; wichtig erscheinen uns namentlich die Diazohydrüre, welche den *o*-Amidoazoverbindungen eigenthümlich sein dürften.

Als wesentlicher Unterschied zwischen den Azoverbindungen des β-Naphtylamins und den *o*-Amidoazoverbindungen der Benzolreihe bliebe dann noch die leichte und glatte Zersetzung der ersteren unter dem Einfluss von Säuren und von Brom, welche an die der Diazoamidoverbindungen erinnert[2]). Das *o*-Amidoazotoluol zeigt dieses Verhalten nicht; es wird allerdings beim Erhitzen mit Säuren zersetzt, aber von einer glatten Spaltung kann nicht die Rede sein, ebenso wird es in essigsaurer Lösung durch Brom angegriffen, aber auch hier verläuft die Zersetzung complicirt.

Abgesehen von dieser, immerhin bemerkenswerthen Verschiedenheit verhalten sich die genannten Verbindungen ziemlich gleich und man wird sie daher unter einen gemeinschaftlichten Gesichtspunkt bringen müssen.

Das Einfachste ist natürlich die Auffassung derselben als *o*-Amidoazoverbindungen, welche auch von O. N. Witt[3]) und Nietzki[4]) vorgezogen wird. Dieselben halten die von uns gegebene Auffassung nicht für berechtigt oder doch für unnöthig. Dagegen lässt sich jetzt nicht viel einwenden, weil in der That einige der Gründe, welche uns früher in unsrer abweichenden Ansicht wesentlich mit bestärkt haben, nach den oben mitgetheilten Versuchen nicht mehr in Betracht kommen können; es ist zur Zeit eigentlich nur das Verhalten der *o*-Amidoazoverbindungen bei der Oxydation von Bedeutung. Will man

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3125.

[2]) Diese Berichte XVIII, 796.

[3]) Diese Berichte XX, 580.

[4]) Diese Berichte XX, 1283.

annehmen, dass hierbei die Gruppe NH_2 zwei Wasserstoffatome verliert und dass vorübergehend die Gruppe $<^{N}_{N=N}$ vorhanden ist, welche dann in $\diagdown\overset{N}{\underset{N}{|}}\diagup N$ übergeht [1]), so kann man sich mit der jetzt gebräuchlichen Auffassung begnügen. Uns scheint dieselbe indessen nicht ausreichend zu sein, wir glauben vielmehr, dass man um allen Verhältnissen Rechnung zu tragen, diese Derivate auch als Hydrazimidoverbindungen gelten lassen muss, allerdings nicht ausschliesslich, sondern in dem Sinne, wie wir dieses in unserer ersten Mittheilung [2]) ausgeführt haben.

Diese Auffassung bringt auch, worauf schon hingewiesen wurde, die Azo-β-naphtylaminderivate mit den Azo-β-naphtolabkömmlingen, in welchen bekanntlich kein Hydroxyl angenommen werden kann, in sehr nahe Beziehung z. B.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH \\ | \\ N.NH.C_6H_5 \end{cases} \qquad\qquad C_{10}H_6 \begin{cases} O \\ | \\ N.NHC_6H_5 \end{cases}$$

β-Naphtylaminderivat, β-Naphtolderivat.

Selbstverständlich muss die von uns gemachte Annahme auch auf die Azoderivate von β-Naphtylaminabkömmlingen ausgedehnt werden, z. B. auf diejenigen aus Phenyl-β-naphtylamin. Diese letzteren geben nun beim Kochen mit Säuren Azine und grade diese Umsetzung derselben erscheint uns wieder leichter verständlich mit der Hydrazimidoformel [3]).

---

[1]) Dass bei der Oxydation die Kohlenwasserstoffreste intact bleiben und die beiden Wasserstoffatome den Stickstoffatomen entzogen werden, beweist die Beobachtung, dass der aus *o*-Amidoazotoluol durch Oxydation erhaltene Körper auch beim Zersetzen des aus *o*-Amidoazotoluol darstellbaren Diazoimids entsteht.

Ganz ungezwungen kommt man so zu der Annahme, dass die drei Stickstoffatome als $\overset{N}{\underset{N}{|}}\!\!>N$ vorhanden sind, es ist dieses jedenfalls die einfachste Annahme.

[2]) Diese Berichte XIX, 1452.

[3]) Diese Berichte XX, 1169.

596. H. von Pechmann: Zur Spaltung der Isonitrosoverbindungen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. October.)

Vor Kurzem [1]) theilte ich mit, dass Isonitrosoverbindungen sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu Verbindungen vereinigen, welche als Imidosulfonsäuren, die noch additionell mit Bisulfit verbunden sind, aufgefasst werden können. Charakteristisch für diese Verbindungen ist ihre Zersetzung durch Säuren. Unter den Spaltungsproducten tritt ein Aldehyd oder Keton auf, indem an die Stelle der Nitrosogruppe in der ursprünglichen Verbindung ein Sauerstoffatom tritt.

In der Voraussetzung, dass bei der analogen Behandlung von Nitrosoverbindungen mit aromatischen Radicalen die Isolirung der daraus entstehenden Spaltungsproducte weniger Schwierigkeiten als in der Fettreihe bieten würde, wurden Versuche in dieser Richtung angestellt. Dieselben haben ergeben, dass wenigstens nach den bis heute vorliegenden Erfahrungen in der aromatischen Reihe nur Aldoxime, d. h. solche Isonitrosokörper, in welchen an dem mit der Nitrosogruppe verbundenen Kohlenstoff noch ein Wasserstoffatom sitzt, mit Sulfiten zu reagiren scheinen. Für die ersten Versuche wurde mit der gütigen Erlaubniss des Hrn. Dr. Claisen das Nitrosoacetophenon gewählt.

Benzoylformaldehyd.

Uebergiesst man Nitrosoacetophenon mit einer genügenden Menge starker Natriumbisulfitlösung, so geht es in der Kälte allmählig, beim Erwärmen schnell nahezu vollständig in Lösung. Versetzt man dann die eventuell filtrirte Flüssigkeit wie bei den früher beschriebenen Versuchen mit etwas Eisessig und viel Alkohol, so erstarrt sie zu einem Brei weisser Krystalle. Dieselben sind zweifellos die Bisulfitverbindung einer Imidosulfonsäure, welche nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CO . CH : NOH + NaHSO_3 = C_6H_5 . CO . CH : NSO_3Na + H_2O$$

entstanden ist. Der Körper ist nicht analysirt, sondern sofort durch Kochen mit viel Schwefelsäure zersetzt worden, wobei er nach der Formel:

$$C_6H_5 . CO . CH : NSO_3H + 2H_2O = C_6H_5 . CO . COH + NH_4HSO_4$$

zerfällt.

1 Theil der Bisulfitverbindung wird mit 10 Theilen 30procentiger Schwefelsäure einige Minuten oder so lange gekocht, bis die Flüssig-

[1]) Diese Berichte XX, 2539.

keit nach dem Erkalten zu einem Brei weisser Nadeln erstarrt. Letztere werden ohne Weiteres in Aether aufgenommen und aus dieser Lösung, nachdem sie kurze Zeit mit Chlorcalcium in Berührung war, durch freiwillige Verdunstung in farblosen Krystallkrusten wieder gewonnen. Ausbeute 60 pCt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man glänzende, farblose Nadeln, welche das Hydrat des Benzoylformaldehydes, $C_6H_5 . CO . CH(OH)_2$, darstellen.

Berechnet für $C_8H_8O_3$		Gefunden	
C	63.2	62.8	62.9 pCt.
H	5.3	5.3	5.3 »

Ein weniger reines Product entsteht, wenn die Auflösung des Nitrosokörpers in Bisulfit direct, ohne vorher das Sulfosalz zu isoliren, mit Säuren gekocht wird. Ganz verschieden verläuft die Spaltung, wenn man unter anderen, noch nicht genau festgestellten Bedingungen arbeitet.

Das Hydrat des Benzoylformaldehydes schmilzt bei 73° und erstarrt, einmal geschmolzen, äusserst langsam wieder. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt giebt es Wasser ab und bei höherer Temperatur (unter 125 mm Druck bei ca. 142°) destillirt der wasserfreie Aldehyd unzersetzt über. Beim Erkalten erstarrt er allmählig zu einer glasigen Masse. Da er noch nicht krystallisirt gewonnen wurde, steht seine Analyse noch aus.

Das Hydrat besitzt einen eigenthümlichen, stechenden Geruch, der namentlich beim Kochen mit Wasser bemerkbar wird. Es ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, am schwersten in kaltem Wasser und in Ligroïn. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Leichtigkeit, nicht aber Fehling'sche Lösung. Fuchsinschweflige Säure wird roth. Mit Schwefelsäure und gewöhnlichem Benzol entsteht eine braune, allmählig schmutzigviolett werdende Flüssigkeit.

Durch Alkalien wird der Aldehyd mit etwas gelblicher Farbe gelöst und dabei, wie vorauszusehen, in Mandelsäure verwandelt.

Charakteristisch ist sein Verhalten gegen Ammoniak. Versetzt man eine wässrige Lösung, die auch sehr verdünnt sein darf, mit einigen Tropfen Ammoniak, so scheiden sich früher oder später weisse, durch die ganze Flüssigkeit vertheilte Flocken ab, welche auf Zusatz einer Säure sich zusammenballen.

Phenyltoluchinoxalin. Dieser Körper mit allen von Hinsberg[1]) angegebenen Eigenschaften bildet sich fast momentan beim Erwärmen einer wässrigen Aldehydlösung mit schwefelsaurem Toluylen-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 237, 370.

diamin und Natriumacetat. Er bildet nach der Reinigung farblose Nadeln, die bei 135° schmelzen.

Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$		Gefunden
N	12.7	12.8 pCt.

Die Untersuchung der Einwirkung von neutralen und sauren Sulfiten auf Nitrosoverbindungen wird fortgesetzt.

Hrn. Dr. M. Philip, der mich auf's eifrigste unterstützt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

597. Arthur Weinberg: Zur Kenntniss der α-Naphtalindisulfosäure.

(Eingegangen am 28. October.)

Obwohl von Bayer und Duisberg[1]) bereits im Allgemeinen die Ergebnisse mitgetheilt worden sind, welche ich bei einer Untersuchung über die α-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz[2]) erhalten habe[3]), möchte ich doch die Angaben derselben in einzelnen Punkten berichtigen und ergänzen.

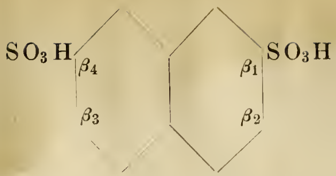
Die Stellung der Sulfogruppen in der α-Naphtalindisulfosäure war bis jetzt nicht ermittelt. Die folgenden Versuche haben gezeigt, dass beide Sulfogruppen in der β-Stellung stehen. Es gelang zunächst durch gelinde Einwirkung von Natronhydrat die Naphtalindisulfosäure in eine Naphtolmonosulfosäure zu verwandeln, welche sich als ein Derivat des β-Naphtols erwies, jedoch von den bis jetzt bekannten β-Naphtolsulfosäuren verschieden ist. Sie gab beim Erhitzen mit Ammoniak β-Naphtylaminsulfosäure, deren Diazoverbindung beim Kochen mit Alkohol β-Naphtalinmonosulfosäure lieferte. Nimmt man für die β-Naphtalindisulfosäure die Stellung $\beta_1 \beta_3$ an, so ergiebt sich für die α-Naphtalindisulfosäure die Constitutionsformel:

---

1) Diese Berichte XX, 1431 und 1432.

2) Diese Berichte IX, 592.

3) Patentanmeldungen von L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. C. 2091 und C. 2206 vom 20. September 1886. Französisches Patent No. 178978 veröffentlicht am 10. Februar 1887.



und würde dieselbe richtiger als β_1-β_4-Naphtalindisulfosäure zu bezeichnen sein. Die gleiche Bezeichnung würde auch für diejenigen Substitutionsproducte des Naphtalins zu wählen sein, denen eine analoge Constitution zukömmt.

β_1-β_4-Naphtolsulfosäure[1]).

Zur Darstellung derselben werden in einem eisernen Autoclaven 100 g naphtalindisulfosaures Natron mit 300 g Wasser und 30 g Natronhydrat etwa 12 Stunden auf 250° erhitzt. Dioxynaphtalin wird hierbei nicht gebildet. Wird der Autoclaveninhalt in Wasser gelöst und angesäuert, so krystallisirt nach kurzem Stehen das Natronsalz der β_1-β_4-Naphtolsulfosäure aus. Aus der heissen Lösung des reinen Natronsalzes erhält man durch Zusatz von Chlorbaryum das Barytsalz der β_1-β_4-Naphtolsulfosäure. Nach dem Verdampfen der vom Baryumsulfat abfiltrirten Lösung hinterbleibt die Säure als eine krystallinische Masse. Sie wird am besten aus starker Salzsäure umkrystallisirt und daraus in wasserhaltigen Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen über Kali den Schmelzpunkt 89° zeigen. Auf 150° erhitzt, zersetzt sie sich unter Verkohlung. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Benzol nicht löslich. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren über 200° zerfällt sie in Schwefelsäure und β-Naphtol.

Wird das β_1-β_4-naphtolsulfosaure Natron mit 3 Theilen Phosphorpentachlorid mehrere Stunden auf 165° erhitzt, so lässt sich aus der mit Natronlauge übersättigten wässrigen Lösung mit Wasserdampf ein Naphtalindichlorid überdestilliren, das aus Methylalkohol in rhombischen Tafeln krystallisirt, die bei 114° schmelzen. Die Hauptmenge der Naphtolsulfosäure wird jedoch in Chlornaphtolphosphorsäureäther verwandelt, welcher beim Ansäuern des Destillationsrückstandes in Blättchen ausfällt, die bei 215° schmelzen.

Das Natriumsalz der β_1-β_4-Naphtolsulfosäure ist in Wasser leicht löslich. 100 Theile Wasser lösen bei 15° 8 Theile. Es krystallisirt in grossen Blättern, welche $2^1/_2$ Moleküle Wasser enthalten.

I. 0,8251 g verloren beim Trocknen 0.1310 g Wasser und gaben 0.2009 g Glührückstand.

II. 0.6444 g: 0.1004 g Wasser und 0.1546 g Natriumsulfat.

III. 0.9042 g: 0.1437 g Wasser und 0.2200 g Natriumsulfat.

[1]) In den Patentschriften als Naphtolsulfosäure F bezeichnet.

Berechnet für $C_{10}H_7O.SO_3Na + 2^1/_2H_2O$		Gefunden I.	II.	III.
H_2O	15.46	15.87	15.58	15.89 pCt.
Na	7.90	7.87	7.77	7.86 »

Das Kaliumsalz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in grossen, rautenförmigen Krystallen mit 1 Molekül Wasser.

I. 1.0030 g verloren bei 110° 0.0670 g Wasser und gaben 0.3135 g Kaliumsulfat.

II. 0.3225 g 0.02149 g Wasser und 0.3218 g Kaliumsulfat.

Berechnet für $C_{10}H_7O.SO_3Ka + H_2O$		Gefunden I.	II.
H_2O	6.43	6.68	6.66 pCt.
K	13.93	14.00	14.42 »

Das Magnesiumsalz krystallisirt in Blättern mit $5^1/_2$ aq.

0.9256 g verloren bei 120° 0.1672 g Wasser.

Berechnet für $(C_{10}H_7O.SO_3)_2Mg + 5^1/_2H_2O$		Gefunden
H_2O	17.40	18.06 pCt.

Das Baryumsalz ist schwer löslich in Wasser, jedoch leichter löslich als das Baryumsalz der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure. Man erhält es in undeutlichen Prismen, die über Schwefelsäure getrocknet ihr Krystallwasser verlieren.

I. 0.9787 g gaben 0.3932 g Baryumsulfat.

II. 0.7471 g 0.3020 g Baryumsulfat.

Ber. f. $(C_{10}H_7O.SO_3)_2Ba$		Gefunden I.	II.
Ba	23.50	23.11	23.76 pCt.

Durch salpetrige Säure wird die $\beta_1\beta_4$ Naphtolsulfosäure in eine Nitrosoverbindung verwandelt; das Natronsalz derselben wird aus Wasser in goldglänzenden Nadeln erhalten, die 2 aq. enthalten.

0.4111 g gaben 0.0495 g Wasser und 0.0902 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{10}H_5O.SO_3Na.NOH + 2H_2O$		Gefunden
Na	7.40	7.05 pCt.
H_2O	11.57	12.04 »

$\beta_1\beta_4$ Naphtylaminsulfosäure[1]).

Die Säure entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf die $\beta_1\beta_4$ Naphtolsäure. Bei ihrer Darstellung verfährt man zweckmässig so, dass man zu dem oben beschriebenen Autoclavenansatz nach Vollendung der Reaction 25 g Chlorammonium zusetzt und 8 Stunden auf 220° erhitzt. Beim Ansäuern des Reactionsproducts fällt die $\beta_1\beta_4$

---

[1]) In den Patentschriften als Naphtylaminsulfosäure F bezeichnet.

Naphtylaminsulfosäure aus. Sie wird durch Auswaschen mit heissem Wasser völlig rein erhalten.

Das Baryumsalz der so erhaltenen Säure wurde in gut ausgebildeten Nadeln erhalten, welche 5aq. enthielten, die bei 110° entweichen.

I. 0.8130 g gaben 0.1104 g Wasser und 0.2780 g Baryumsulfat.
II. 0.9225 g gaben 0.1288 g Wasser und 0.3170 g Baryumsulfat.
III. 0.8700 g gaben 0.1181 g Wasser und 0.2992 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $(C_{10}H_6 . NH_2 . SO_3)_2Ba + 5H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
H_2O	13.41	13.58	13.84	13.57	pCt.
Ba	20.42	20.10	20.26	20.17	»

Das Magnesiumsalz krystallisirt mit $5^1/_2$ aq. und verliert diese bei 150°.

I. 0.9273 g bei 150° getrocknet verloren 0.1671 g Wasser.
II. 0.8015 g bei 150° und 180° getrocknet verloren 0.1440 g Wasser.

	Berechnet für $(C_{10}H_6 . NH_2 . SO_3)_2Mg + 5^1/_2H_2O$	Gefunden I.	II.
H_2O	17.46	18.02	17.96 pCt.

Die freie Säure ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich. 1 : 350.

I. 1 L Wasser enthielt nach 1stündigem Kochen 2.81 g.
II. 1 L Wasser enthielt nach 6stündigem Kochen 2.86 g.

In Anbetracht dieser Thatsache schien die von Bayer und Duisberg behauptete Identität des von denselben als β-Naphtylamin-δ-sulfosäure bezeichneten Körpers mit der $\beta_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure zweifelhaft. Die Wiederholung der Versuche von Bayer und Duisberg hat jedoch gezeigt, dass in der That bei der Sulfirung des β-Naphtylaminsulfats die $\beta_1\beta_4$-Säure in geringer Menge entsteht; nur gelang es nicht dieselbe von der stets gleichzeitig gebildeten $\beta_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure (Brönner'sche Säure) zu befreien. Auskochen des Gemenges der Säuren mit grossen Wassermengen gab unbefriedigende Resultate, weil auch die $\beta_1\beta_3$-Säure in kochendem Wasser (im Verhältniss 1 : 630) löslich ist[1]). Das Umkrystallisiren des aus der Lösung erhaltenen Salzgemenges führte nicht zum Ziel; vermuthlich weil die Salze der $\beta_1\beta_3$-Säure durchweg schwerer löslich sind, als diejenigen der $\beta_1\beta_4$-Säure.

[1]) 1 L enthielt nach 1stündigem Kochen 1.60 nach 6 Stunden 1.61 g Säure. Diese Zahlen gelten jedoch nur für die ganz reine Verbindung. Im Gemisch mit Isomeren ist die Löslichkeit eine wesentlich grössere, wodurch sich die bisherigen Löslichkeitangaben, 1 : 260, erklären. (G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, S. 524).

Es liess sich demnach vermuthen, dass β-Naphtylamin-δ-sulfosäure ein Gemisch sei. Diese Vermuthung wurde zur Gewissheit, als das Product untersucht wurde, welches nach Angabe von Bayer und Duisberg[1]) aus δ-Säure und Tetrazoditolyl gewonnen und unter der Bezeichnung Deltapurpurin 5B von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. hergestellt wird. Das von dort bezogene Product wurde in mehrere Fractionen zerlegt, jedoch war in keiner der Farbstoff nachweisbar, der aus Tetrazoditolyl und $\beta_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure entsteht. Mit Essigsäure versetzt bleibt die Lösung des Deltapurpurins klar, während der Farbstoff aus $\beta_1 \beta_4$-Säure durch Essigsäure vollständig gefällt wird. Die Nüancen beider Farbstoffe, sowie die Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze waren ausserdem sehr verschieden. Da Deltapurpurin sich als ein Gemisch des Farbstoffs aus Tetrazoditolyl und Brönner'scher Säure (Benzopurpurin) mit einem unbekannten Körper erwies, wurde zum Vergleich der gemischte Farbstoff dargestellt, der nach dem Verfahren von Martius[2]) entsteht. Derselbe zeigte sich in allen Eigenschaften identisch mit dem im Deltapurpurin enthaltenen neuen Körper. β-Naphtylamin-δ-sulfosäure ist demnach ein Gemisch und keineswegs identisch mit der $\beta_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure.

Bayer und Duisberg wurden zu ihrer Ansicht hauptsächlich dadurch bestimmt, dass sie beim Zersetzen der Diazoverbindung der β-Naphtylamin-δ-sulfosäure eine in den qualitativen Reactionen mit der $\beta_1 \beta_4$-Naphtolsulfosäure gleiche Säure gefnnden haben. Dies erklärt sich aber einfach durch die Thatsache, dass beim Kochen eines Gemisches der schwer löslichen Barytsalze der Schäfer'schen und der $\beta_1 \beta_4$-Naphtolsäure mit Soda, wie dies Bayer und Duisberg beschreiben, zunächst überwiegend das leichter lösliche Barytsalz der $\beta_1 \beta_4$-Naphtolsulfosäure in Lösung geht.

Die Diazoverbindung der $\beta_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure erhält man leicht, wenn man die freie Säure mit Wasser zu einem dicken Brei verrührt, und nach Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelsäure allmählich eine Lösung von salpetrigsaurem Natron zufliessen lässt. Die als krystallinischer, gelblicher Niederschlag ausgeschiedene Diazoverbindung wurde abfiltrirt und in siedenden Alkohol eingetragen. Durch Neutralisiren und Eindampfen wurde das schwerlösliche Natronsalz der β-Naphtalinsulfosäure gewonnen.

0.7417 g getrocknet hinterliessen beim Glühen 0.075 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_7 . SO_3Na$		Gefunden
Na	10.00	10.11 pCt.

[1]) Diese Berichte XX, 1430.

[2]) Diese Berichte XIX, 1755.

Durch Schmelzen mit Natronhydrat wurde daraus β-Naphtol erhalten, das durch seinen Schmelzpunkt und seine Eigenschaften unzweifelhaft als solches erkannt wurde.

β-Naphtol-δ-disulfosäure [1]).

Nachdem die Stellung der Sulfogruppe in der $\beta_1 \beta_4$-Naphtolsulfosäure bekannt war, erschien es von Interesse zu untersuchen, ob bei Sulfirung derselben eine der bekannten Naphtoldisulfosäuren entsteht. Es gelang jedoch nicht diese aus der $\beta_1 \beta_4$-Naphtolsulfosäure darzustellen. Vielmehr wurde unter allen Umständen eine Disulfosäure erhalten, welche von den bekannten verschieden ist und die vorläufig als β-Naphtol-δ-disulfosäure bezeichnet werden kann [2]). Dieselbe zeigt in ihren Eigenschaften insofern Analogie mit der $\beta_1 \beta_4$-Monosulfosäure, als durch Combination mit Diazobenzol ein schön krystallisirendes Orange entsteht und α-Diazonaphtalin ein Bordeaux liefert, das in violetten Blättchen ausfällt. Die Töne der Farbstoffe sind blaustichiger als diejenigen der entsprechenden Farbstoffe aus der β-Naphtol-α-disulfosäure (R). Die Lösungen der Salze der β-Naphtol-δ-disulfosäure fluoresciren grün.

Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Alkohol als gelbliches Pulver gefällt. Es löst sich schwer in 80procentigem Alkohol (1 : 100).

1.0209 g trockne Substanz gaben 0.4190 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_6O.(SO_3Na)_2$		Gefunden
Na	40.80	41.04 pCt.

Das Baryumsalz ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich (1 : 180), im Gegensatz zum Baryumsalz der β-Naphtol-α-disulfosäure (R), welches in 12 Theilen heissen Wassers löslich ist. Es krystallisirt in Prismen, welche $2\frac{1}{2}$ aq. enthalten.

0.8848 g verloren 0.0834 g Wasser und gaben 0.4235 Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{10}H_6O.(SO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
H_2O	9.30	9.43 pCt.
Ba	28.30	28.12 »

Bei Ausführung der vorstehenden Untersuchung wurde ich durch Hrn. H. Siebert bestens unterstützt.

Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans & Co., Mainkur, October 1887.

[1]) Durch Patentanmeldung geschützt.

[2]) Da bis jetzt zwei β-Naphtoldisulfosäuren bekannt sind, wäre die Bezeichnung γ richtiger; mit diesem Buchstaben wird jedoch in der Technik die reine G-Säure bezeichnet.

598. Christian Göttig: Ueber die Hydratbildung des Lithiumhydroxyds aus alkoholischer Lösung und einige Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Lithiums.

(Eingegangen am 28. October.)

Bei meinen Bemühungen, das Lithiumhydroxyd mit ähnlichen interessanten Eigenschaften aus alkoholischer Lösung zu erhalten, wie ich solche für einige Alkoholate des Natriumhydroxyds und Kaliumhydroxyds beschrieben habe[1]), ergaben sich folgende Resultate:

1. Aus sehr hochprocentiger, heissgesättigter, alkoholischer Lösung bleibt als Verdampfungsrückstand eine Verbindung des in diesem Lösungsmittel ziemlich schwer löslichen Lithiumhydroxyds, deren Lithiumgehalt meistens[2]) mit der Formel $LiHO + \frac{1}{2}H_2O$ im Einklang steht, welche in Berührung mit Wasser die durch Aenderung der Capillaritätsconstante hervorgerufene früher beschriebene Bewegungserscheinung, welche bei den aus alkoholischer Kali- und Natronlauge gewonnenen Krystallen beobachtet wurde, nicht zeigt.

2. Aus einer Lösung des Lithionhydrats in wasserreichem Alkohol, in welchem die Lithionbase in grösserer Menge löslich ist, scheidet sich ein Hydrat von der Zusammensetzung $LiHO + H_2O$ aus, das unter dem Mikroskop zum Theil spiessförmige Krystalle repräsentirt, welche sich bei Berührung mit Wasser ebenfalls nicht bewegen.

Zu diesen Versuchen wurde ein von der Merck'schen Fabrik in Darmstadt bezogenes Präparat verwendet, das ich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und nach längerem Glühen zunächst durch Gewichtsanalyse auf Reinheit untersuchte.

	Berechnet nach der Formel LiHO	Gefunden I.	II.
Li	29.16	27.25	27.79 pCt.

Das Bedenken gegen die Reinheit des Präparates bei dem zu niedrig gefundenen Lithiumgehalt erwies sich unter Anderm durch die spectralanalytische Untersuchung als unbegründet, und dürfte die Differenz zwischen dem Resultat der Analysen und der Theorie darin zu suchen sein, dass die Lithionbase die letzten Reste Wassers sehr fest hält.

ad 1. Das geglühte Lithionhydrat wurde mit Aethylalkohol von 96.8 Gewichtsprocenten (spec. Gewicht bei 15° C. = 0.803) unter Anwendung eines Rückflusskühlers mit Chlorcalciumrohr gekocht, und das sich nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad aus dem Filtrat

[1]) Diese Berichte XX, 544, 1094 und 1908; Journ. für prakt. Chem. 35, 560 und 36, 56.

[2]) In einzelnen Fällen erhielt ich niedrigere Resultate, die unten nicht mit aufgeführt sind.

ausscheidende Pulver versuchsweise zwischen Fliesspapier vollständig getrocknet, eine Operation, die bei der stark ätzenden Eigenschaft des Hydrats jedoch bald durch vollständiges Eindampfen ersetzt wurde.

Bei der Untersuchung der vollständig trockenen Substanz wurde zunächst durch Prüfung des beim Erhitzen übergehenden Destillats zweifellos festgestellt, dass es sich hier nicht um Krystallalkohol, sondern um Krystallwasser handele. Unter dem Mikroskop beobachtete ich nicht mit Bestimmtheit Krystallbildungen, sondern die Substanz repräsentirte ein körniges Pulver, dessen Habitus, mikroskopisch vergrössert, an den der unter dem Mikroskop beobachteten Weizenstärke erinnerte.

Beim Eindampfen mit überschüssiger Schwefelsäure zur Bestimmung des Lithiumgehaltes färbte sich die Substanz manchmal — vielleicht in Folge beigemengter Spuren von Fliesspapier — vorübergehend schwarz und ergaben sich Resultate, die der Formel $LiHO + \frac{1}{2} H_2O$ resp. $2 LiHO + H_2O$ entsprechen.

Berechnet für $LiHO + \frac{1}{2} H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.[1]	
Li	21.21	20.99	21.59	21.00	20.59	23.98	pCt.
H_2O	27.28	—	—	—	—	—	»

ad. 2. Ein anderer Theil des als rein befundenen und durch Glühen möglichst wasserfrei gemachten Lithionhydrats wurde mit einem Aethylalkohol von 62.8 Volumenprocenten (spec. Gew. bei 15° C. = 0.888) gekocht, wobei sich eine weitaus grössere Menge der Base löste, als in dem 96.8 procentigen Alkohol. Hiermit steht im Einklang, dass sich aus dem erkalteten Filtrat schon ein wesentliches Quantum des Hydrats ausschied, dessen Menge durch theilweises Eindampfen erheblich vermehrt wurde. Bei Untersuchung der vollständig getrockneten Substanz wurde zunächst die durch Erhitzen überdestillirende Flüssigkeit, ebenso wie bei dem zuerst erwähnten Hydrat des Lithiumhydroxyds geprüft und als Wasser erkannt. Unter dem Mikroskop zeigte die Substanz neben körnigen Gebilden spiessförmige Krystalle. Bei den Lithiumbestimmungen wurden Resultate gewonnen, aus denen die Formel $LiHO + H_2O$ gefolgert werden muss.

Berechnet für $LiHO + H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
Li	16.6	16.49	16.46	16.36	16.18	16.38	pCt.
H_2O	42.8	—	—	—	—	—	»

Bei sämmtlichen in dieser Abhandlung angeführten quantitativen Bestimmungen des Lithiums, welche unter Anwendung von Schwefel-

[1]) Die betreffende Verbindung war auf dem Wasserbade sehr scharf eingedampft, wodurch vielleicht ein Theil des Wassers ausgetrieben wurde.

säure ausgeführt wurden, hat sich gezeigt, dass ein andauerndes Glühen nöthig ist, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen im Gegensatz zu einer in der neuesten Auflage eines sehr berühmten Lehrbuches der quantitativen chemischen Analyse S. 227 angeführten Notiz:

»Das Lithion kann, wenn andere Basen nicht zugegen sind, ähnlich wie Kali und Natron in wasserfreies schwefelsaures Salz übergeführt und als solches gewogen werden. Da saures schwefelsaures Lithion nicht existirt, so kann ein Ueberschuss von Schwefelsäurehydrat leicht durch blosses gelindes Glühen entfernt werden.«

Inwieweit diese Lehre noch als richtig aufrecht zu halten ist, geht wohl hervor aus folgenden Beispielen, die ich der grösseren Zahl einschlägiger Daten beliebig entnommen habe:

a) Aus 0.565 g des Lithiumhydroxyds, welches mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft wurde, erhielt ich nach längerem Erhitzen bis auf 340° C. 2.4384 g trockenes Sulfat, aus welchem sich bei dieser Temperatur keine sichtbaren Dämpfe von Schwefelsäure entwickelten. Nach mehrstündigem vorsichtigem Erhitzen über freier Flamme betrug das Gewicht des Sulfats nur 1.3201 g. Diese Gewichtsabnahme entspricht ziemlich annähernd der bei der Verwandlung des sauren Salzes in das neutrale aus der Rechnung sich ergebenden Differenz:

Aus der Gleichung:

$$\underset{2\,(104)}{2\,LiHSO_4} = \underset{110}{Li_2SO_4} + \underset{98}{H_2SO_4}$$

ergiebt sich, dass 208 Gewichtstheile saures Lithiumsulfat bei der Verwandlung in das neutrale Salz eine Gewichtsabnahme von 98 Gewichtstheilen erleiden, woraus sich berechnen lässt, dass aus 2.4384 g $LiHSO_4$ 1.29 g Li_2SO_4 beim Glühen entstehen müssen, während der Versuch 1.32 g ergab.

b) Aus 0.4165 g Lithionhydrat wurden durch Behandlung mit überschüssiger Schwefelsäure und Erhitzen bis auf ca. 340° C. 0.9254 g Sulfat erhalten, welches bei dieser Temperatur nicht mehr rauchte, und dessen Gewicht sich nach vorsichtigem Glühen auf 0.5386 g reducirte, während nach der Theorie aus 0.9254 g des sauren Salzes nur 0.486 g des neutralen Sulfats durch Erhitzen entstehen.

c) 0.4751 g Substanz lieferten mit Schwefelsäure 1.1993 g Salz, welches nach mehrstündigem Erhitzen bis 340° C. nicht mehr Schwefelsäuredämpfe entliess. Nach längerem Glühen betrug das constante Gewicht 0.7500 g, während sich durch Rechnung ergiebt, dass 1.1993 g des sauren Lithiumsulfats 0.63 g des neutralen Salzes hinterlassen würden.

Der Grund für die Thatsache, dass als Resultat dieser Versuche sich ein etwas geringerer Glühverlust herausstellte, als der Theorie

entsprechen würde, liegt wohl nur darin, dass die mit Schwefelsäure behandelte bis auf 340° C. erhitzte Substanz schon bei dieser Temperatur einen Theil der chemisch gebundenen Säure abgegeben hatte.

Aus den angeführten Resultaten dürfte wohl hervorgehen, dass beim Eindampfen einer zersetzbaren Lithiumverbindung mit überschüssiger Schwefelsäure sich zunächst das saure Salz $LiHSO_4$ bildet, welches erst nach längerem Erhitzen unter Abgabe von Schwefelsäure in die neutrale Verbindung Li_2SO_4 übergeht. Bei der quantitativen Bestimmung des Lithiums als Li_2SO_4 wird man demnach andauernd und bis zur Erreichung eines constanten Gewichts glühen müssen.

Berlin, den 28. October 1887.

---

599. Eug. Bamberger: Ueber Hydroderivate aromatischer Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 28. October.)

Ich habe vor kurzem — als erste Repräsentanten hydrirter aromatischer Basen, deren Amidgruppe der Seitenkette angehört — das Tetrahydroderivat des α-Naphtobenzylamins [1]) mit W. Lodter, dasjenige des β-Naphtobenzylamins [2]) mit O. Boëkmann beschrieben. Der Bildungsprocess dieser Körper durfte auf Grund experimentellen Nachweises durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$C_{10}H_7 . CN + 8H = C_{10}H_{11} . CH_2 . NH_2.$$

(α resp. β)-Naphtonitril — (α resp. β)-Tetrahydronaphtobenzylamin.

Die Beschäftigung mit den genannten Körpern lenkte begreiflicherweise den Blick auf die bisher gleichfalls unbekannten hydrirten Abkömmlinge derjenigen aromatischen Basen, deren basischer Complex dem Benzolkern selbst angehört, zumal die letzteren sich voraussichtlich in ungleich prägnanterer Weise von ihren wasserstoffärmeren Muttersubstanzen unterscheiden würden, als die in der Seitenkette

---

[1]) Diese Berichte XX, 1702, 1703.
[2]) Diese Berichte XX, 1711.

amidirten. Man durfte der Veränderung sowohl der physikalischen und chemischen als auch namentlich der physiologischen Eigenschaften mit Spannung entgegensehen, die etwa Anilin oder Naphtylamin durch Aufnahme von Wasserstoff und die damit verbundene Auflösung der doppelten Bindungen erleiden würde.

Die Gewinnung der neuen Klasse von Basen bietet keine Schwierigkeiten, wenn man sich einer Modification der Wischnegradski-Ladenburg'schen Reductionsmethode bedient, welche darin besteht, dass man die kochende amylalkoholische[1]) Lösung der zu reducirenden Substanz in continuirlichem Strahl zur Gesammtmenge des zur Reaction bestimmten Natriums hinzufliessen lässt; letzteres befindet sich in Form dünner Scheibchen in einem geräumigen, möglichst langhalsigen und mit gut functionirendem Kühler versehenen Kolben. Die Reactionstemperatur wird bis zum Verschwinden der letzten Natriumpartikel beim Siedepunkt des Amylalkohols erhalten.

Nachdem die Methode in einer längeren Versuchsreihe, die ich mit Hrn. Dr. Lodter auf dem Gebiet hochmolecularer aromatischer Kohlenwasserstoffe ausgeführt habe und die Gegenstand einer in kurzem erscheinenden Mittheilung sein wird, geprüft und bewährt gefunden, wurde sie zunächst auf die beiden Naphtylamine übertragen.

Dieselben nehmen unter diesen Bedingungen vier Atome Wasserstoff auf und gehen in Tetrahydronaphtylamine, $C_{10}H_{11} . NH_2$, über.

Durch den Process der Hydrirung ist der chemische Charakter der β-Base durchgreifend verändert: er ist in allen Beziehungen derjenige aliphatischer Basen geworden, während die α-Base dabei keine ihrer specifisch aromatischen Eigenthümlichkeiten eingebüsst hat. Ich habe folgendes merkwürdige Verhalten beobachtet:

β-Tetrahydronaphtylamin ist eine äusserst starke, alkalisch reagirende Base, welche Ammoniak aus seinen Salzen zu deplaciren vermag, sich mit Kohlensäure zu beständigen, krystallisirenden Salzen vereinigt und durch Schwefelkohlenstoff bei 0^0 mit explosionsartiger Heftigkeit in tetrahydronaphtylsulfocarbaminsaures Tetrahydronaphtylamin verwandelt wird; trotz dieses Verhaltens der β-Hydrobase, welches nach bisherigen Erfahrungen ihre Zugehörigkeit zu den Basen

---

[1]) Ich bemerke ausdrücklich, dass die hydrirten Basen auch entstehen, wenn man das Natrium allmählich in die kochende alkoholische Lösung einträgt, jedoch in erheblich geringerer Menge; wendet man dabei Aethylalkohol an, so sinkt die Ausbeute auf ein Minimum herab und der weitaus grösste Theil des angewandten Naphtylamins geht unverändert aus dem Reductionsprocess hervor. Die vergleichend quantitativen Versuche, welche zu diesen Resultaten führten, habe ich mit Hrn. Rud. Müller am β-Naphtylamin ausgeführt.

der Grubengasreihe beweist, geht der isomere α-Körper, der eine schwache Base darstellt, die weder Kohlensäure fixirt noch alkalische Reaction besitzt, unter der Einwirkung der salpetrigen Säure auf normale Weise — wie ein aromatisches Amin — in eine reguläre Diazoverbindung über, lässt er sich ferner — wie ein aromatisches Amin — mit Diazoverbindungen zu gefärbten Azokörpern combiniren.

Die hydrirten aromatischen Basen nehmen unser Interesse auch noch in anderer Beziehung in Anspruch: Sie stehen — die Richtigkeit der herrschenden Ansichten vorausgesetzt — in nächster Beziehung zu den Basen der Camphergruppe. In der That scheint das in manchen Punkten übereinstimmende Verhalten des Tetrahydro-β-naphtylamins und des unlängst von Leuckart und Bach[1]) aus Campher dargestellten Bornylamins auf eine constitutionelle Zusammengehörigkeit beider Körper hinzuweisen.

Es soll meine Aufgabe sein, diese — zunächst noch zu wenig thatsächlich begründeten Vermuthungen — durch synthetische, vom Carvacrylamin ausgehende Versuche zur Gewissheit zu erheben.

Die Details der Untersuchung über die beiden isomeren Tetrahydronaphtylamine, welche sich in allen Punkten ungleichartig verhalten, werde ich in kurzem in Gemeinschaft mit den HHrn. Rud. Müller beziehungsweise M. Althausse mittheilen; selbstverständlich werden auch andere Monamine[2]) sowie Diamine der nämlichen Reaction unterworfen werden.

Versuche, die Phenole resp. Anisole zu hydriren, sind bereits in Angriff genommen.

München, im October 1887.

---

[1]) Diese Berichte XX, 104.

[2]) Die Reduction der sich vom Benzol selbst ableitenden Basen — es wurde versuchsweise mit Anilin und Pseudocumidin operirt — hat bisher nicht gelingen wollen; wenigstens waren die Hydroderivate nicht fassbar, obwohl sie, wenn auch nur spurenweise, dabei gebildet werden mögen; die Bemühungen werden jedoch in veränderter Form fortgesetzt.

600. Joseph Obermeyer: Ueber das Methylmercaptan und einige seiner Derivate.

[Auszug aus der Inaugural-Dissertation, Berlin 1887.]

(Eingegangen am 26. October.)

Gregory[1]) stellte 1835 das Methylmercaptan dar nach der Methode, welche von Liebig[2]) für die Darstellung des Aethylmercaptans angegeben worden war. Kalilauge vom spec. Gewicht 1.28—1.3 wurde mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigt und mit einer Lösung von methylschwefelsaurem Kalk auf dem Wasserbade destillirt. Das resultirende Product gab, über rothes Quecksilberoxyd geleitet, ein weisses Quecksilbermercaptid, mit Bleisalzlösung gelbes Bleimercaptid.

Bevor ich auf das Studium der Derivate dieses Mercaptans näher einging, stellte ich einige Versuche an, um zu sehen, ob dasselbe nicht vortheilhafter auf anderem Wege dargestellt werden könnte.

Pinner[3]) erhielt beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ein Gemisch von absolutem Alkohol und Rhodanäthyl, und Stehenlassen des gesättigten Gemisches über gebranntem Kalk, eine weisse, krystallinische, fettglänzende Substanz, welche er als identisch mit dem von Salomon[4]) durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Carbonylsulfäthylchlorid, $COCl.SC_2H_5$ gewonnenen, bei 102° schmelzenden Product, und als isomer dem Xanthogenamid erkannte. Dieses Thiourethan von der Formel $CO<^{NH_2}_{SC_2H_5}$ spaltete sich beim Erhitzen im Rohr auf 150° glatt in Cyanursäure und Mercaptan, und Pinner sprach damals die Vermuthung aus, dass diese Bildungsweise eine Darstellungsweise sein könnte. Es war von Interesse zu sehen, ob dies in der Methylreihe der Fall sei.

25 g Rhodanmethyl wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol gemischt und in dasselbe, zuerst in der Kälte, sodann auf dem Wasserbade, trocknes Salzsäuregas eingeleitet, bis dicke weisse Nebel entwichen. Die Flüssigkeit wurde dann von der ausgeschiedenen kleinen Menge Salmiak abfiltrirt und über gebrannten Kalk gestellt. Nach zwölfstündigem Stehen war ein Brei von fettig aussehenden Krystallen entstanden, welche unter 100° schmolzen. Dieselben wurden im Rohr 3—4 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich ein Gas, welches den charakteristischen Geruch von Mercaptan hatte und

---

[1]) Gregory, Ann. Chem. Pharm. XV, 239.
[2]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. XI, 14.
[3]) Pinner, diese Berichte XIV, 1083.
[4]) Salomon, Journ. für prakt. Chem. (2), VII, 252.

ammoniakalisches Bleipapier gelb färbte. Die grosse Masse der Krystalle schien jedoch unverändert. Beim Erhitzen auf 180 bis 190° scheint die Spaltung vor sich zu gehen. Es entsteht eine Flüssigkeit, welche durch die Wärme der Hand überdestillirt werden kann und alle Eigenschaften eines Mercaptans besitzt. Die im Rohr befindlichen Krystalle zeigen die Reactionen der Cyanursäure. Die Spaltung verläuft also genau so wie in der Aethylreihe. Die geringe Ausbeute von weniger als ein Gramm Mercaptan aus 25 g Rhodanmethyl verhinderte die Anwendung dieser Methode zur Herstellung desselben.

Vor kurzer Zeit erhielt A. W. Hofmann[1]) bei der Behandlung von Sulfocyanursäuremethyläther mit Ammoniak neben Melamin Methylmercaptan. Ich habe desshalb seine schönen Versuche wiederholt, um zu sehen, ob das Mercaptan dabei in genügender Menge entsteht, um die Methode als Darstellungsmethode zu benutzen. Mit ein Paar Tropfen Salzsäure versetzes Methylsulfocyanid wurde 6—7 Stunden lang im Rohr auf 180—190° erhitzt und der durch Waschen mit warmem Alkohol vom Senföl befreite, dann im Vacuum destillirte rohe Sulfocyanursäuremethyläther mit dem gleichen Gewicht wässerigen 40 pCt. Ammoniaks 3—4 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Es entsteht so ein von allen Verunreinigungen freies Mercaptan. Ich erhielt bei verschiedenen Versuchen aus 100 g Methylsulfocyanid Ausbeuten, welche zwischen 10 bis 12 g Mercaptan variirten. Jedoch steht der Anwendung der Methode zur Darstellung des Mercaptans die Dauer der Operation und der Verlust an Substanz durch Explosion der Ammoniakröhren im Wege. Wo es aber darauf ankam, ein absolut reines Mercaptan anzuwenden, stellte ich es nach dieser Methode dar.

Die Reaction zwischen Jodmethyl und Kaliumsulfhydrat eignet sich wenig zur Herstellung dieses ersten Mercaptans, da der niedrige Siedepunkt des Jodmethyls eine erhebliche Herabsetzung der Ausbeute bedingt. Ich kehrte deshalb zu der ursprünglichen Darstellungsweise zurück, indem ich an Stelle des methylschwefelsauren Kalks das Kaliumsalz anwandte.

Eine concentrirte Lösung derselben wurde in einer Retorte mit aufwärts steigendem Kühler mit der theoretischen Menge einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat übergossen. In der Kälte trat keine Reaction ein. Jedoch schon unter 100° fängt eine plötzliche stürmische Gasentwicklung an, indem gleichzeitig der Mercaptangeruch auftritt. Bei vorsichtigem Erwärmen gelingt es, die Reaction ohne stürmische Entwicklung einzuleiten und zu Ende zu führen. Der Geruch des Mercaptans bleibt, selbst bei ruhiger Gasentwicklung und bei Anwendung eines kräftigen Kältegemisches zur Condensation

[1]) Diese Berichte XVIII, 2758.

des bei 21° siedenden Mercaptans. Das so erhaltene Product enthält noch erhebliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Da mir zur Ausführung meiner Versuche das Bleimercaptid als Ausgangsmaterial dienen sollte, empfahl es sich, die Scheidung durch partielle Fällung mittelst Bleiacetat zu bewerkstelligen.

Bei der Condensation des Mercaptans bildeten sich meistens an den Wänden farblose Krystalle, welche sich in dem Mercaptan nicht auflösten, aber verschwanden, wenn das zugeschmolzene Rohr Zimmertemperatur annahm. Es sind diese Krystalle jedenfalls denjenigen homolog, welchen Claesson[1]) die Formel $C_2H_5SH + 18H_2O$ zuschreibt. Beim raschen Verdunsten des Mercaptans am Glasstab erstarrt dasselbe ebenfalls.

Gregory erwähnt wohl in seiner Abhandlung das Quecksilber- und das Bleimercaptid, hat aber von keinem eine Analyse ausgeführt. Es war von Interesse, analytische Zahlen zu besitzen.

Beim Ueberleiten des Mercaptans über gelbes oder rothes Quecksilberoxyd entsteht eine heftige Reaction, welche über die Bildung des Mercaptids hinausgeht, was an dem Auftreten von Quecksilberkügelchen erkannt werden kann. Das Mercaptid wurde dargestellt, indem man zu in Alkohol gelöstem Mercaptan in kleinen Mengen feinzerriebenes Quecksilberoxyd zusetzte, die Flasche verstopfte und nach jedem Zusatz einige Zeit stehen liess. Nach etwa einer Woche war der Geruch des Mercaptans fast verschwunden, und neu zugesetztes Quecksilberoxyd veränderte sich nicht mehr. Es hatte sich eine beträchtliche Menge einer weissen Substanz gebildet. Dieselbe wurde aus gewöhnlichem Alkohol, in welchem sie sich äusserst schwer löst, umkrystallisirt. Sie zersetzte sich schon bei 100°, musste deshalb für die Analyse »in vacuo« über Schwefelsäure getrocknet werden.

	Ber. für $Hg(SCH_3)_2$	Gefunden
Hg	68.03	68.21 pCt.

Das Bleimercaptid fällt sofort beim Einleiten der Mercaptans in Bleiacetatlösung als gelber Niederschlag aus. Es wird auf dem Filter gesammelt und wie das Quecksilbermercaptid getrocknet.

	Ber. für $Pb(SCH_3)_2$	Gefunden
Pb	68.77	68.66 pCt.

Thioessigsäuremethyläther.

Im Jahre 1875 fand Cahours[2]), dass Acetylbromid und Methylsulfid beim längeren Erhitzen im Rohr auf 100° neben Trimethylsulfinbromid, Thiacetsäuremethyläther lieferten.

[1]) Claesson, Journ. für prakt. Chemie (2) XV, 193.
[2]) Cahours, Compt. rend. 80, 1317; Compt. rend. 81, 1163.

Derselbe Körper wurde später von Wallach und Bleibtreu[1]) bei Behandlung von Methylisothiacetanilid mit wässriger Salzsäure erhalten.

Nach Cahours liegt der Siedepunkt zwischen 62—68°, nach den letzteren Forschern zwischen 95—96°. Um festzustellen, welcher der beiden Siedepunkte dem reinen Thioessigsäuremethyläther zukommt, stellte ich denselben nach einer dritten Methode dar.

Zu einem geringen Ueberschuss von abgekühltem Acetylchlorid wurden nach und nach 15 g Bleimethylmercaptid zugesetzt. Es fand eine äusserst kräftige Einwirkung statt, indem die gelbe Farbe des Mercaptids in eine weisse überging. Das überschüssige Acetylchlorid wurde mit Wasser zerstört, und der als leichtes Oel abgeschiedene Aether über Chlorcalcium getrocknet. Es siedete dann bei 95 bis 96°. Die analytischen Zahlen bewiesen, dass es der erwartete Aether war.

	Ber. für C_3H_6SO	Gefunden
C	40.00	39.75 pCt.
H	6.66	6.92 »
S	35.55	35.60 »

Die Dampfdichtebestimmung nach der Meyer'schen Methode ergab 44.06, berechnet 45.00.

Da Cahours von seiner Flüssigkeit keine Analysen ausgeführt hat, und überhaupt nur die Vermuthung ausspricht, dieselbe könne Thioessigsäuremethyläther sein (ce dernier ne serait autre que l'éther thiacetométhylique), war es nicht unwahrscheinlich, dass der bei 62—68° siedende Körper nur ein unreines Product war, und dass sich aus demselben, bei Anwendung von grösseren Quantitäten, als sie Cahours zur Verfügung hatte, eine höher siedende Fraction gewinnen lassen würde. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

40 g Methylsulfid wurden mit dem gleichen Gewicht Acetylbromid nach der Cahours'schen Vorschrift 12 Stunden lang auf 100° erhitzt, und die Flüssigkeit dann von den entstandenen Krystallen abgegossen, mit Wasser behandelt, abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation gingen 9.5 g unter 50° über; 4.5 g zwischen 50—105°. Aus dem letzteren konnte nach nochmaligem Auswaschen mit Ammoniakwasser in der That eine Fraction gewonnen werden, welche zwischen 95—97° siedete, und deren Analyse ungefähr auf den Thioessigsäuremethyläther stimmt.

	Ber. für C_3H_6SO	Gefunden
C	40.00	38.86 pCt.
H	6.66	6.42 »

[1]) Wallach und Bleibtreu, diese Berichte XII, 1062.

Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass der von Cahours beschriebene Körper eine Mischung des Aethers mit Methyliodid, Essigsäure und Bromwasserstoffsäure war.

Thiopropionsäuremethyläther.

Dieser Körper bildet sich analog dem Thioessigsäureäther, wenn man zu abgekühltem Propionylchlorid Bleimercaptid zusetzt und das überschüssige Chlorid mit Wasser zerstört. Es stellt eine farblose, widerlich riechende Flüssigkeit dar, welche nach dem Trocknen mit Chlorcalcium zwischen 119—120° siedete. Die Analyse ergab:

	Ber. für C_4H_8SO	Gefunden
C	46.15	45.67 pCt.
H	7.69	7.94 »
S	30.77	31.16 »

Die Dampfdichte wurde im Anilindampfe ausgeführt.

Berechnet	Gefunden
52.00	51.23

Thioisobuttersäuremethyläther.

Fügt man zu kaltgehaltenem Isobutyrilchlorid Bleimethylmercaptid, so erhält man wieder auf Zusatz von Wasser ein leichtes, widerlich, fast wie Buttersäure riechendes Oel, welches zwischen 140 und 144° siedet. Bei der Analyse wurden folgende, auf die Formel $C_4H_7O \cdot SCH_3$ stimmende Werthe gefunden.

	Ber. für $C_5H_{10}SO$	Gefunden
C	50.85	50.38 pCt.
H	8.47	8.45 »

Dampfdichte [im Anilindampfe]: Gefunden 57.48, berechnet 59.00.

α-Thiobenzoësäuremethyläther.

Benzoylchlorid und Bleimethylmercaptid reagiren erst beim Erwärmen unter Bildung einer schwärzlichen Masse, welche bei Zusatz von Wasser ein rothes Oel ausscheidet. Bei längerem Stehen erschien in diesem eine feste Substanz, die sich als Benzoësäure erwies. Das Oel wurde in Folge dessen zuerst mit Wasser, dann mit Kalilauge und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen, bis es keine alkalische Reaction mehr zeigte. Mit Chlorcalcium getrocknet, siedete es alsdann zwischen 231 bis 232°. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Ber. für C_8H_8SO	Gefunden
C	63.15	62.83 pCt.
H	5.2ä	5.30 »
S	21.05	21.50 »

Methylisopropylsulfid.

Bleimethylmercaptid und Isopropyljodid einige Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, gaben ein Product, das mit absolutem Aether ausgezogen wurde. Der Aether wurde verjagt und beim Erhitzen bis 140° ging eine wasserfreie, halogenfreie, sehr übelriechende Flüssigkeit über, deren Hauptmenge bei 110° siedete. Die Analysen lieferten jedoch keine auf die Formel $CH_3 . S . C_3H_7$ gut stimmenden Zahlen.

Der Körper wurde nun auf anderem Wege dargestellt. In einem Kolben wurde Natrium in mit absolutem Aether ziemlich stark verdünntem Isopropylmercaptan aufgelöst. Der Kolben wurde dann mit einem Rückflusskühler verbunden und nun mit kleinen Portionen Methyljodid versetzt. Schon in der Kälte trat eine heftige Reaction ein. Nachdem die letzte Portion der berechneten Menge Jodmethyl zugesetzt worden war, wurde eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit wurde alsdann von dem Jodnatrium abfiltrirt. Beim Stehen über Nacht hatte sich eine kleine Menge eines schweren Oels ausgeschieden. Dieses wurde von der ätherischen Lösung getrennt, und letztere alsdann zur Vertreibung des Aethers auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Trocknen wurde der neue Körper fractionirt. Die Hauptmenge desselben ging unter 100° über; alsdann stieg das Thermometer rasch bis über 150°, während eine geringe Menge einer klaren Flüssigkeit überging. Dieselbe wurde dem aus der ätherischen Lösung ausgeschiedenen Oel beigefügt. Von dem unter 100° übergangenen Product siedete der grösste Theil zwischen 93—95°. Die Analysen stimmen auf die Formel $CH_3 . S . C_3H_7$.

	Ber. für $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_3H_7}>S$	Gefunden
C	53.33	52.93 pCt.
H	11.11	11.15 »
S	35.55	35.20 »

Die Dampfdichtebestimmung ergab 45.02, berechnet 45.00.

Von dem über 150° siedenden Nebenproduct war zu wenig erhalten worden, um eine genaue Siedepunktsbestimmung auszuführen. Eine Verbrennung lieferte Zahlen, welche darauf hindeuten, dass der Körper Isopropylbisulfid ist.

	Ber. für $(C_3H_7)_2S_2$	Gefunden
C	48.00	47.30 pCt.
H	9.33	8.74 »

Das Isopropylbisulfid siedet bei 174.5° [1]) und ist hier vermuthlich durch Oxydation des Mercaptans entstanden.

---

[1]) Spring und Legros, diese Berichte XV, 1940.

Methylamylsulfid.

25 g Amyljodid wurden mit einem kleinen Ueberschuss von Bleimethylmercaptid einige Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt. Da sich beim Ausziehen mit Aether die neue Substanz als noch jodhaltig erwies, wurde sie zur Reinigung nochmals mit Mercaptid auf 140 bis 150° erhitzt. Beim nunmehrigem Ausziehen mit Aether und Verdunsten des Letzteren wurde eine äusserst schlecht riechende, wasserhelle Flüssigkeit erhalten, welche bei 174° siedete.

Die Analyse ergab:

Ber. für $CH_2S \cdot C_5H_{11}$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.01	64.56	64.75	pCt
H	12.86	12.36	12.44	»

In der Amylreihe entsteht also ebensowenig wie in der Propylreihe bei der Einwirkung der Jodverbindung auf Bleimethylmercaptid ein reines Reactionsproduct. Es wurde desshalb der Versuch angestellt, ob dasselbe nicht zu erhalten wäre durch die Einwirkung von Jodmethyl auf ein Amylmercaptid. Natriumamylmercaptid wurde desshalb am Rückflusskühler mit Methyljodid behandelt, wie es in der Propylreihe geschehen war. Aus dem Reactionsproduct wurde das Methylamylsulfid mit Wasser als Oel abgeschieden, in Aether aufgenommen und der Aether verdunstet. Bei der Destillation des getrockneten Oeles wurden zwei Fractionen erhalten, wovon die erste zwischen 135°—145° siedete, die zweite zwischen 240°—250°. Beim Stehen wurde die klare erste Fraction trübe durch Ausscheidung einer geringen Menge eines Oels. Beim Trennen der beiden und mehrmaliger Destillation des niedrigsiedenden Oeles, wobei der Siedepunkt stets niedriger gefunden wurde, trat immer wieder dieselbe Erscheinung ein. Nach etwa zwölfstündigem Stehen war das klare Destillat trübe geworden; nach längerem Stehen hatte sich am Ende eine beträchtliche Menge eines gelben Oels am Boden des Gefässes angesammelt. Nachdem die beiden Flüssigkeiten nochmals getrennt worden waren, wurde die grössere Menge einer erneuten Destillation unterworfen und siedete nun zwischen 134° und 138°, wobei die Hauptmenge zwischen 136°—128° überging.

Die Analyse zeigte, dass der Körper das gesuchte Sulfid sei.

Ber. für $\frac{CH_3}{C_5H_{11}}>S$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	61.01	61.23	61.32	—	pCt,
H	11.86	12.22	11.64	—	»
S	27.12	—	—	26.77	»

Die Dampfdichtebestimmung im Anilindampf ergab:

Berechnet	Gefunden
59.00	58.58 pCt.

Das beim Stehen ausgeschiedene Oel wurde zur Fraction II gegeben, und der Siedepunkt wieder zwischen 240°—250° gefunden. Eine Schwefelbestimmung lieferte Zahlen, welche auf das bei 250° siedende Isoamyldisulfid[1]) stimmten.

	Ber. für $(C_5H_{11})_2S_2$	Gefunden
S	31.06	31.83 pCt.

Methylallylsulfid.

25 g Bleimethylmercaptid wurden mit der berechneten Menge Allylmonobromid und etwas Aether 2—3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das entstandene, noch bromhaltige Product wurde durch nochmaliges Einschliessen mit Bleimercaptid gereinigt, und so schliesslich eine klare furchtbar durchdringend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 91°—93° erhalten.

Die Analyse stimmte auf die Formel des Methylallylsulfids.

	Ber. für $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_5\end{matrix}>S$	Gefunden
C	54.54	55.08 pCt.
H	9.09	9.48 »

Die Bestimmung der Dampfdichte ergab statt 44.00 43.36

Einwirkung von Tribromallyl auf Bleimethylmercaptid.

25 g Tribromallyl wurden mit einem Ueberschuss von Bleimethylmercaptid und etwas Aether mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Da hierbei das Mercaptid augenscheinlich nur theilweise zersetzt wurde, wurde das Rohr weitere 5 Stunden lang auf 150° erhitzt.

Beim Verdunsten des Aethers der vom Bromblei abfiltrirten Flüssigkeit wurde ein gelbes Oel erhalten, welches behufs Reinigung nochmals mit Bleimercaptid eingeschlossen wurde. Auch hierbei wurde es nicht bromfrei erhalten. Der Reinigung durch Destillation widersteht es jedoch, da es sich zwischen 120°—130° zersetzt, indem eine tiefdunkle Flüssigkeit übergeht, aus welcher sich beim längeren Stehen eine schwarze Substanz ausscheidet. Es wurde deshalb das unreine Product der Analyse unterworfen. Die dabei erhaltenen Zahlen stimmen annähernd auf einen bromhaltigen Körper der Formel $CHBr = CH . CH_2SCH_3$, dessen Analoges in der Sauerstoffreihe von Henry[2]) dargestellt worden ist, durch Destillation des Bibromürs des Methylallyloxyds über festem Natriumhydroxyd.

	Ber. für $\begin{matrix}C_3H_4Br\\CH_3\end{matrix}>S$	Gefunden I.	II.	III.	
C	28.74	25.50	—	—	pCt.
H	4.19	4.64	—	—	»
S	47.90	—	49.33	—	»
Br	19.16	—	—	19.96	»

[1]) Diese Berichte XV, 1940.

[2]) Henry, diese Berichte V, 455.

Entspricht dem Körper die oben erwähnte Formel, so muss derselbe mit Leichtigkeit zwei Atome Brom addiren.

3.2 g des Körpers wurden in Chloroform gelöst und dann allmählich unter Abkühlung Brom zugefügt, bis eine bleibende Färbung eintrat. Hierzu waren 3.1 g Brom und zwei Atome erforderlich. Es wurde dabei eine geringe Entwicklung von Bromwasserstoffsäure bemerkt. Die klare Flüssigkeit wurde dann in eine Schaale gegossen und über Nacht an der Luft stehen gelassen. Es hinterblieb ein Oel, welches mit einer wässrigen Schicht bedeckt war. Diese wurde durch sorgfältiges Absaugen mit Fliesspapier entfernt, und das Oel einige Tage über Schwefelsäure und festes Kalihydrat gestellt. Die Brombestimmung ergab: 77.83 pCt. Brom statt 73.39 pCt.

Dass bei der Analyse des ursprünglichen Körpers die Zahlen für den Kohlenstoff und für das Brom, und bei derjenigen des Additionsproductes die des Broms so abweichend gefunden wurden von denjenigen, welche sich aus den Formeln ergeben, kann bei der Unreinheit der zur Analyse angewandten Körper nicht sehr verwundern. Doch sind sie wohl exact genug, um die Zusammensetzung des Körpers, den man demnach als ein Methylmonobromallylsulfid aufzufassen hat, ausser allem Zweifel festzustellen.

Methylbenzylsulfid.

Erhitzt man Benzylchlorid mit einem Ueberschuss von Bleimethylmercaptid einige Stunden lang im Rohr auf 100°, so hinterlässt der ätherische Auszug des Reactionsproductes beim Verdunsten eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von meerrettigähnlichem Geruch, deren grösster Theil zwischen 190°—210° als wasserhelle Flüssigkeit überdestillirt. Es hinterbleibt eine kleine Menge einer schmutzigen Masse. Bei nochmaliger Destillation ging die Hauptmenge bei 195°—198° über.

	Ber. für $\begin{matrix} CH_3 \\ C_7H_7 \end{matrix}>S$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	69.56	69.20	—	pCt.
H	7.24	7.40	—	»
S	23.19	—	23.11	»

Methylphenylsulfid (Sulfanisol).

Das Sulfanisol wurde erhalten beim 3stündigen Erhitzen von Bleithiophenol mit Jodmethyl auf 100°, Ausziehen des Reactionsproduktes mit Aether und Verdampfen des letzteren. Es stellt eine wasserhelle, wie Gasolin riechende Flüssigkeit dar, und besitzt den Siedepunkt 187—188°.

	Ber. für $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}>S$	Gefunden
C	67.74	68.04 pCt.
H	6.45	6.61 »

Thioresorcindimethyläther.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde das benzolsulfonsaure Natrium nach der von Barth und Senhofer[1]) angegebenen Vorschrift in das benzoldisulfosaure Natrium verwandelt, dieses mittelst Phosphorpentachlorid in das Chlorid übergeführt, und das Chlorid mit Zinn und Salzsäure zu dem Thioresorcin reducirt.[2]) Das orangefarbene Bleisalz desselben wurde sodann zwei bis drei Stunden mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl auf 100° erhitzt. Der neue Aether wurde im Wasserdampfstrome abdestillirt und aus der wässerigen Lösung durch Schütteln mit Aether ausgezogen; er stellt sich nach dem Verdunsten des Aethers und Trocknen über Chlorcalcium als eine ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch dar, die bei 278° unter Zurücklassung einer Spur einer dunklen Substanz siedet.

Die Analyse ergab Werthe, welche auf die Formel des Thioresorcindimethyläthers stimmen:

	Ber. für $C_6H_4(SCH_3)_2$	Gefunden
C	56.47	56.62 pCt.
H	5.88	5.70 »

Methyldiphenylsulfid.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Körpers diente das Diphenyl, aus welchem nach den Angaben von Engelhardt und Latschinow[3]) die Monosulfosäure dargestellt wurde.

Das Kaliumsalz derselben wurde nach Gabriel und Deutsch[4]) succesive in das Sulfochlorid und das Sulfohydrat, respective dessen Bleiverbindung übergeführt. Letzteres geht beim Erhitzen im Rohr mit einer ätherischen Lösung von Methyljodid mit Leichtigkeit in den Diphenylmonosulfhydratmethyläther über, welcher mit heissem Alkohol ausgezogen beim Erkalten als weisse, flockige, aus äusserst feinen Nadeln bestehende Masse ausfällt. Nach einmaliger Umkrystallisation besitzt er den constanten Schmelzpunkt 107—108° und liefert bei der Verbrennung folgende Werthe:

	Ber. für $\begin{matrix}CH_3\\C_{12}H_9\end{matrix}>S$	Gefunden
C	78.00	78.98 pCt.
H	6.00	6.45 »

[1]) Barth und Senhofer, diese Berichte VIII, 1478.

[2]) Pazschke, Journ. für praktische Chemie [2] II, 418.

[3]) Engelhardt und Latschinow, Zeitschr. für Chem. 1871, 260.

[4]) Gabriel und Deutsch, Diese Berichte XIII, 386.

Diphenyldisulfhydratdimethyläther.

Löst man das Diphenyl in überschüssiger, heisser, concentrirter Schwefelsäure auf, so entsteht die Diphenyldisulfonsäure[1]), welche auf ganz analoge Weise wie die Monosulfonsäure in das Sulfhydrat übergeführt werden kann[2]).

Das Bleimercaptid wird mit einer Lösung der berechneten Menge Methyljodid in Aether im Rohr 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct wird der neue Aether mit heissem Alkohol ausgezogen und krystallisirt aus demselben in glitzernden, hellgelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 185—186°, welchen derselbe auch bei der Umkrystallisation beibehält. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2$		Gefunden
C	68.29	68.16 pCt.
H	5.69	5.81 »

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Schwefelbestimmungen nach Carius, selbst bei langem Erhitzen auf 250°, immer zu niedrige Zahlen lieferten. Zufriedenstellende Zahlen erhielt ich bei Anwendung der von A. W. Hofmann anlässlich seiner Untersuchung über die Phosphine empfohlenen Methode. Ich erhitzte die Substanz mit rauchender Salpetersäure im Rohr eine Stunde lang auf eine beliebige Temperatur. Dann sättigte ich den Röhreninhalt mit Natriumcarbonat, verdampfte zur Trockniss und schmolz den Rückstand in einer Platinschale. Die Schmelzmasse wurde dann in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst und die Schwefelsäure in üblicher Weise gefällt.

---

601. C. Fahlberg: Ira Remsen's Protectionstheorie und die Sulfinide.

(Eingegangen am 4. October.)

Wenngleich ich es bislang unterlassen habe, auf die Angriffe des Hrn. Ira Remsen, die zunächst im American Chemical Journal, August 1886, sodann in der New-York Times, Februar 1887, erschienen, zu antworten, so veranlasst mich doch der letzte Angriff unter der Ueberschrift »über die Sulfinide« im Heft 13 der Berichte, das Wort zur Abwehr zu ergreifen.

---

[1]) Engelhardt und Latschinow, Zeitschr. für Chem. 1871, 260.
[2]) Gabriel und Deutsch, Diese Berichte XIII, 386.

Zunächst möchte ich die Behauptung entkräften, als ob Remsen der Entdecker des Saccharins wäre:

Remsen stellte 1878, zu derselben Zeit, als ich mich als Docent, nicht als sein Schüler, wie er behauptet, an der Johns Hopkins Universität in Baltimore niederliess, die sogenannte Protectionstheorie auf. In seiner Einleitung über die Oxydation substituirter aromatischer Kohlenwasserstoffe[1]) sagt er, dass negative Gruppen in der Orthostellung zu einer Methylgruppe letztere vor der Oxydation schützen, während die Methylgruppe, sobald sie sich in der Meta- oder Parastellung zur negativen Gruppe befindet, leicht oxydirt wird. Er stellte diese Theorie fest auf Grund der von ihm aufgefundenen Thatsache, dass Orthotoluolsulfosäure durch das Chromsäuregemisch nicht zu Orthosulfobenzoësäure oxydirt wird.

Die Unwahrscheinlichkeit dieser Theorie führte mich dazu, Remsen's Arbeit zu wiederholen.

Ich fand, dass Orthotoluolsulfosäure durch das Chromsäuregemisch sogar leichter zu *o*-Sulfobenzoësäure oxydirt wird, als *p*-Toluolsulfosäure zu *p*-Sulfobenzoësäure[2]).

Danach erschien mir die durch den Versuch erhärtete Behauptung Remsen's, dass Orthotoluolsulfamid durch das Chromsäuregemisch nicht angegriffen wird[3]), falsch und mithin seine Theorie hinfällig.

Da Remsen diesen Versuch mit einem unreinen Material, einer Mischung von *p*- und *o*-Toluolsulfamid ausgeführt hatte, so stellte ich mir zunächst reines *o*-Toluolsulfamid dar. Ich erhielt bei der Oxydation desselben mit dem Chromsäuregemisch *o*-Sulfobenzoësäure. Als ich mit Permanganat oxydirte, erhielt ich einen süss schmeckenden Körper, das Saccharin, welches Remsen bei seinen früheren Arbeiten entgangen war[4]). — Errare humanum est. — Ich habe die Untersuchung damals, da sie Remsen's Arbeitsgebiet angehörte, mit Remsen gemeinschaftlich veröffentlicht.

Mit meiner Auffindung des Saccharins war der erste Vertreter einer neuen Körperklasse »der Sulfinide« aufgedeckt.

Ich habe daher mindestens den gleichen Anspruch, mich mit der Untersuchung der Sulfinide zu befassen. Wenn ich es bislang unterlassen habe, mich weiter mit den Sulfiniden zu beschäftigen, so lag das einfach darin, dass ich mich mit einer practischen Ausarbeitung

---

[1]) American Chem. Journ. I, 34.

[2]) Diese Resultate sind aus Rücksicht auf Remsen bisher nicht veröffentlicht worden.

[3]) American Chem. Journ. I, 34.

[4]) Ann. Chem. 178, 275.

zur Gewinnung des Saccharins im Grossen befasst habe; wenn ich mir die verschiedenen Arbeitsweisen habe patentiren lassen, so ist auch daraus mir kein Vorwurf zu machen.

Die von mir und List veröffentlichten Untersuchungen[1]) haben die Frage über die Constitution der Sulfinide, die für mich vom höchsten Interesse war, endgültig entschieden.

Salbke-Westerhüsen an der Elbe, den 1. October 1887.

---

602. Wilhelm Wislicenus: Ueber einige Aldehydsäureester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. October.)

Wie vor einiger Zeit[2]) mitgetheilt wurde, lassen sich Ketonsäureester durch die Einwirkung verschiedener Säureester auf Natrium[3]) gewinnen. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Synthesen vor sich gehen, ist sehr verschieden je nach der Natur der Ausgangssubstanzen. Während z. B. der Oxalester sehr glatt auf die verschiedensten Ester wirkt, ist es trotz vieler Versuche noch nicht gelungen, Essigester mit Kohlensäureester oder Diäthylmalonsäureester zu vereinigen. Da diese Beobachtungen in einer später zu veröffentlichenden Abhandlung zusammengefasst werden sollen, so sei Näheres bis dahin verschoben.

Dem Oxalester an Reactionsfähigkeit nahe steht der Ameisensäurester. A. Piutti[4]) hat die Einwirkung des Natriums auf ein Gemisch desselben mit Essigester studirt. Er hat dabei zwar nicht den erwarteten Formylessigester, sondern ein Condensationsproduct desselben, den Trimesinsäureester, erhalten. Mit dem gleichen Gegenstande hatte ich mich beschäftigt und habe dabei einige auf die

---

[1]) Diese Berichte XX, 1596.

[2]) Diese Berichte XIX, 3225; XX, 589.

[3]) L. Claisen hat die auf der gleichen Reaction beruhende Synthese des Benzoylessigesters mit alkoholfreiem Natriumäthylat ausgeführt. Im Einverständniss mit Hrn. Dr. Claisen habe ich dasselbe beispielsweise auch zur Darstellung grösserer Mengen von Oxalessigester benutzt und vortheilhaft gefunden. Uebrigens gelingt die Synthese des Oxalessigesters auch ganz leicht in alkoholischer Lösung. Wenn man Natrium in Alkohol löst und die zu je 1 Molekül berechneten Mengen Oxalester und Essigester hinzufügt, so krystallisirt nach 24 Stunden Natriumoxalessigester aus.

[4]) Diese Berichte XX, 537.

Existenz des Formylessigesters bezügliche Beobachtungen gemacht, die hier kurz erwähnt werden sollen. Neuerdings habe ich die Versuche mit dem Ameisensäureester wieder aufgenommen.

Wenn man Essigester und Ameisensäureester zu etwa gleichen Theilen gemischt langsam zu der doppelten Menge Aether tropfen lässt, unter welchem sich metallisches Natrium (im Mengenverhältniss von 1 Atom auf 1 Molekül Essigester) befindet, so scheidet sich unter Wasserstoffentwickelung eine gelbliche Masse ab, welche aus verschiedenartigen Natriumverbindungen besteht. Beim Zersetzen dieses festen Productes mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich ein helles Oel, welches in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung giebt, und mit Phenylhydrazin ganz in der Weise des Acetessigesters reagirt. Dies spricht dafür, dass hier der Formylessigester vorliegt, welcher sich nach der Gleichung

$$HCOOC_2H_5 + CH_3 . COOC_2H_5 + Na = COH . CHNa . COOC_2H_5 + C_2H_5OH + H$$

gebildet haben könnte. Es ist noch nicht gelungen, die Verbindung rein darzustellen. Schon im Exsiccator bilden sich grosse Mengen von Krystallen, die nichts anderes sind als der von Piutti schon beobachtete Trimesinsäureester vom Schmelzpunkt 133^0. Man erhält dieselben auch bei dem Versuch, das Oel im Vacuum zu destilliren. Die Ausbeute an Trimesinsäureester ist bei dem angegebenen Verfahren eine günstigere als Piutti sie erreichte.

Diese Schwierigkeiten umgeht man, wenn man Aldehydsäureester von der Formel $COH . CHR . COOC_2H_5$ zu gewinnen versucht. Eine weitere Condensation derselben kann auch nach der Piutti'schen Erklärung des Vorganges bei der Synthese des Trimesinsäureesters nicht stattfinden, da die Möglichkeit zur Wasserabspaltung fehlt. Es war mir früher gelungen, aus Oxalester und Phenylessigester den Phenyloxalessigester zu erhalten, in gleicher Weise reagiren die substituirten Essigester mit Ameisensäureester. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist es leicht, Phenyl- und Methylformylessigester darzustellen.

Die Natriumverbindung des ersteren entsteht in der oben beschriebenen Weise nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Ameisensäureester}}{HCOOC_2H_5} + \underset{\text{Phenylessigester}}{C_6H_5 . CH_2 . COOC_2H_5} + Na$$
$$= COH . CNa(C_6H_5) . COOC_2H_5 + C_2H_5OH + H.$$

Bequem ist auch folgende Methode:

Frischbereitetes trockenes Natriumäthylat wird gepulvert und in der dreifachen Menge absolutem Aether suspendirt. Zu dieser

Flüssigkeit giebt man ein Gemisch von Phenylessigester und Ameisensäureester im Verhältniss von je 1 Molekül auf 1 Molekül Natriumäthylat und lässt das Ganze mehrere Tage verschlossen stehen. Danach schüttelt man die gelbe nur wenig durch einen flockigen Niederschlag getrübte Lösung unter guter Eiskühlung mit Wasser. Die abgehobene ätherische Schicht enthält etwas unveränderten Phenylessigester; die wässrige Lösung wird in der Kälte angesäuert und das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Die Aetherlösung wird dann bis fast zum Verschwinden der sauren Reaction mit Soda gewaschen, filtrirt und im Vacuum von Aether befreit. Der gesammte Rückstand beträgt 70—75 pCt. vom angewandten Phenylessigester und besteht aus 2 Körpern, einem krystallinischen, von welchem unten die Rede sein wird, und einem öligen. Letzterer wird abfiltrirt und im Vacuum der Destillation unterworfen. Er geht unter geringer Zersetzung zwischen 130 und 150° bei 20 mm Druck über und kann durch wiederholtes Fractioniren leicht vollkommen gereinigt werden. Verluste sind hierbei allerdings nicht zu vermeiden. Die reine Substanz siedet bei 144—145° unter 16 mm Druck und besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_3$, welche der erwarteten Formel

$$C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown H} . CH(C_6H_5) . COOC_2H_5$$

entspricht. Der Phenylformylessigester ist also isomer mit Benzoylessigester.

	Gefunden	Berechnet
C	68.70	68.75 pCt.
H	6.57	6.25 »

Die alkoholische Lösung des Esters giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensive blauviolette Färbung. Gegen Alkalien ist er sehr empfindlich. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge zerfällt er in Phenylessigsäure und Ameisensäure. Die freie Säure darzustellen gelang nicht, da ganz verdünntes Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend wirkt. Ein alkaliunlösliches Oel, welches bei diesen Reactionen entsteht, konnte seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden. Die Silberverbindung zerfällt schon im Momente der Entstehung.

Wie zu erwarten, vereinigt sich der Phenylformylessigester leicht mit Phenylhydrazin. Wenn man die molecularen Mengen der beiden Substanzen mischt, so erhitzt sich die Masse und trübt sich dann plötzlich unter Wasserabscheidung; genau so, wie die Reaction beim Acetessigester erscheint. Erhitzt man dann einige Zeit auf dem Wasserbade, so erstarrt das Product zu einer krystallinischen Masse, welche durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol

vollkommen rein in Gestalt kleiner blättriger Krystalle erhalten werden kann. Dieselben schmelzen bei 195—196⁰ und sind nach der Formel $C_{15}H_{12}N_2O$ zusammengesetzt.

	Gefunden	Berechnet
C	76.25	76.27 pCt.
H	5.44	5.08 »
N	11.48	11.86 »

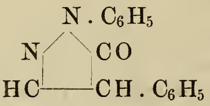
Der Körper bildet sich nach folgenden Gleichungen:

$$C_{11}H_{12}O_3 + C_6H_5N_2H_3 = H_2O + C_{17}H_{18}N_2O_2$$

Phenyl-formyl-essigester; Phenyl-hydrazin.

$$C_{17}H_{19}N_2O_2 = C_2H_5(OH) + C_{15}H_{12}N_2O.$$

Er ist löslich in Alkali, schwer löslich in Aether; in heissem Alkohol viel leichter als in kaltem. Seiner Entstehung nach ist er ein Pyrazolderivat und zwar 1-4-Diphenyl-5-Pyrazolon [1]).



Wie zu erwarten liefert dasselbe weder ein Pyrazolblau noch ein Nitrosoderivat. Auffallend ist die geringe Löslichkeit in Säuren, die wohl dem Einfluss der negativen Phenylgruppe zuzuschreiben ist.

Wie oben erwähnt wurde, ist der Phenylformylessigester von einer krystallisirten Substanz begleitet. Dieselbe kann durch Filtriren und Waschen mit kleinen Portionen Aether leicht gereinigt werden. Die Menge der so erhaltenen rein weissen Krystallmasse beträgt $^1/_6$ bis $^1/_4$ des gesammten Reactionsproductes. In Wasser ist der Körper unlöslich, von Alkohol und Aether wird er ziemlich leicht aufgenommen. Er besitzt die gleiche Zusammensetzung wie der beschriebene Aldehydsäureester.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$
C	68.29	68.75 pCt.
H	6.29	6.25 »

Von letzterem unterscheidet er sich scharf durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid, mit welchem er keine Farbenreaction liefert. Während ferner der flüssige Ester sehr schnell mit Phenylhydrazin reagirt, erfolgt hier die Einwirkung viel langsamer und bei Wasserbadtemperatur. Das Endproduct ist aber das gleiche Pyrazolderivat vom Schmelzpunkt 195—196⁰. Es liegt also offenbar ein Fall von Isomerie vor. Ob der feste Körper nach Art des Verhältnisses von Paraldehyd

[1]) Vergl. Knorr, Ann. Chem. Pharm. 238, 44.

zu Aldehyd ein Polymeres des flüssigen ist, oder ob vielleicht eine »Pseudoform« vorliegt, lässt sich einstweilen nicht entscheiden. Bemerkenswerth ist der leichte Uebergang der festen in die flüssige Modification. Schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht er sich langsam, sofort aber bei dem scheinbaren Schmelzpunkt der Krystalle, 69—71°. Die Umwandlung lässt sich durch das Auftreten der Eisenchloridreaction deutlich erkennen. Alkali zerlegt auch die isomere Verbindung in Ameisensäure und Phenylessigsäure.

Aus Ameisensäureester und Propionsäureester entsteht in der beschriebenen Weise der

Methylformylessigester, $COH . CH(CH_3) . COOC_2H_5$.

Derselbe, ein Isomeres des Acetessigesters, bildet ein farbloses Oel von angenehmem schwachem Geruch, welches unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 160—162° siedet.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}O_3$
C	55.14	55.38 pCt.
H	8.04	7.69 »

Die Verbindung giebt mit Eisenchlorid eine intensive röthlichviolette Färbung und mit Phenylhydrazin ein Pyrazolderivat.

Die hier angeführten neuen Ester sind Derivate des lange gesuchten Halbaldehydes der Malonsäure, dessen Existenz als Zwischenproduct bei der Synthese der Cumalinsäure H. v. Pechmann[1]) annimmt. Die Untersuchung dieser Körper möchte ich mir vorbehalten.

---

603. C. Wurster: Ueber Farbstoffbildung durch Wasserstoffsuperoxyd.

(Eingegangen am 13. August.)

Phenolchinonimid aus Phenol und Ammoniak.

Wirkt Wasserstoffsuperoxyd auf Phenol und Ammoniak ein, so entsteht eine blaue Färbung, die später in Grün und Gelb übergeht, um zuletzt bei grossem Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd ganz entfärbt zu werden.

Wasserstoffsuperoxyd allein wirkt nur langsam auf reines Phenol und Ammoniak. Besser geht die Farbstoffbildung vor sich, wenn zugleich Aceton, Alkohol oder Oxalsäure vorhanden sind.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 936.

Rascher noch wie diese Körper wirkt jedoch das Hydroxylamin. Hydroxylamin bildet, wie vor Kurzem beschrieben[1]), mit Phenol bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd zwar Nitrosophenol aber keine blauen oder grünen Farbstoffe. Setzt man jedoch zu dem obgenannten Gemenge Ammoniak, so beginnt rasch die Farbstoffbildung. Es genügt sehr wenig des Hydroxylaminsalzes, um diese Farbstoffbildung hervorzurufen, und liegt es nahe, desshalb anzunehmen, dass hier das Hydroxylamin zuerst zu Stickoxyd oxydirt wird, welches in der sauerstoffreichen Flüssigkeit wie das sich zersetzende Wasserstoffsuperoxyd sie darstellt, ebenso als Sauerstoffträger in Lösung wird wirken können, wie wir die Sauerstoff-Uebertragung durch das Stickoxyd in der Luft annehmen.

Zur Herstellung des Farbstoffs verfährt man am Besten in der Weise, dass man zu einer Emulsion von Phenol in Wasser so viel Ammoniak setzt, dass noch ein Theil des Phenols ungelöst bleibt, hierauf etwas Sodalösung und das gleiche Volumen Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt, auf das Zehnfache mit Wasser verdünnt und nun stark mit Luft schüttelt, um die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds einzuleiten. Fügt man alsdann zu der Flüssigkeit einen kleinen Krystall eines Hydroxylaminsalzes und schüttelt um, so entsteht nach wenigen Minuten eine hellblaue Färbung, die bald tiefblau wird, um nach ein bis zwei Tagen in grün überzugehen. Ohne Hydroxylaminzusatz tritt die Färbung erst nach einiger Zeit ein und erreicht ihr Maximum in etwa 24 Stunden, während durch die fermentartige Wirkung des Hydroxylamins, die Farbstoffbildung schon in einer Viertelstunde ihren Höhepunkt erreicht hat.

Schüttelt man die blaue Lösung mit Aether aus, so geht ein Theil des Farbstoffs mit fuchsinrother Farbe in den Aether über, auf Zusatz von Säuren wird die Flüssigkeit roth, der ganze Farbstoff geht nun mit Leichtigkeit in Amylalkohol und Aether. Die ätherische Lösung giebt den Farbstoff an Natronlauge ab, indem eine tief kornblumenblaue Lösung entsteht. Amylalkohol entzieht der concentrirten alkalischen Lösung das blaue Natriumsalz des Farbstoffs. Der Amylalkohol giebt dasselbe an destillirtes Wasser ab, wie dies auch beim Liebermann'schen Farbstoff der Fall ist. Da die saure Lösung des Farbstoffs in Aether roth ist, während der Liebermann'sche Farbstoff aus verdünnter saurer Lösung in Aether mit gelber Farbe übergeht, so ist die Verschiedenheit der beiden Körper schon wahrscheinlich, dies geht auch aus dem spectroskopischen Verhalten des Farbstoffs hervor, welcher zwar eine nicht scharf begrenzte Absorption im Roth zeigt aber nicht den charakteristischen Streifen des Liebermann'schen Farbstoffs.

[1]) Diese Berichte XX, 2632.

Obwohl die Gewinnung des Farbstoffs aus der ätherischen Lösung, eine leichte ist, so gelang es trotzdem nicht, den Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen oder ohne Zersetzung aufbewahren zu können. Das ganze Verhalten des gebildeten Körpers spricht für das Vorliegen von Phenolchinonimid. R. Hirsch hat das Phenolchinonimid zuerst dargestellt durch Einwirkung von Chinonchlorimid auf Phenol in alkalischer Lösung[1]), ohne dass es demselben bei der Zersetzlichkeit des Körpers gelungen wäre, dasselbe zu isoliren.

Zum Vergleich mit dem aus dem Phenol durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Farbstoff, stellte ich das Phenolchinonimid dar und erhielt ein in allen Beziehungen mit dem genannten Farbstoffe identisches Product. Phenolchinonimid wird leicht erhalten durch Hinzufügen von Ammoniak zu einer wässrigen Lösung von Chinon in überschüssigem Phenol. Die gelbe Chinonlösung wird auf Zusatz von Ammoniak rasch grün, beim Schütteln mit Luft blau. Noch leichter erhält man das Phenolchinonimid aus Paramidophenol. Löst man Paramidophenol in Natronlauge auf, so entsteht eine rothe Flüssigkeit, die an der Luft gelb wird. Fügt man zu dieser alkalischen Lösung Phenol, so entsteht sofort das Reductionsproduct des Phenolchinonimids, das sich an der Luft tief blau färbt und als Natriumsalz durch Amylalkohol der blau gefärbten alkalischen Flüssigkeit entzogen werden kann. Auch das farblose Oxydationsproduct des Dimethylparaphenylendiamins, erhalten durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Salzsäure auf das Dimethylparaphenylendiamin[2]), giebt mit Phenol in alkalischer Lösung Phenolchinonimid. Möhlau[3]) hat die Zersetzung des Phenolchinonimids genau verfolgt und nachgewiesen, dass dasselbe in saurer Lösung in Chinon und Paramidophenol gespalten wird. Wasserstoffsuperoxyd ist desshalb im Stande, aus Phenol und Ammoniak zuerst Phenolchinonimid zu bilden, aus diesem kann hierauf Chinon und Paramidophenol entstehen. Das Chinon verbindet sich wie Wichelhaus nachgewiesen mit den Phenolen zu stickstofffreien gefärbten Producten, ebenso ist das Amidophenol im Stande, in alkalischer Lösung mit Phenolen sich zu vereinigen und so stickstoffhaltige Farbstoffe zu bilden.

Das Wasserstoffsuperoxyd entsteht in grösserer oder geringerer Menge bei der Lebensthätigkeit des Protoplasmas. In den Milchsäften vieler Pflanzen lässt sich Wasserstoffsuperoxyd mit Hülfe des Di- und Tetramethylparaphenylendiaminpapieres nachweisen, ebenso in vielen Blüthen und den Samenproducten zu einer gewissen Zeit. Beim

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1909.

[2]) C. Wurster, diese Berichte XX, 259.

[3]) Diese Berichte XVI, 2848.

Menschen findet sich Wasserstoffsuperoxyd im Speichel, Schweiss und gutartigem Eiter vor.

Auch die Mikroorganismen erzeugen Wasserstoffsuperoxyd, und zwar habe ich letzteres besonders bei den nichtpathogenen Arten vorgefunden; eine sehr starke Reaction erhielt ich bei dem Leuchtbacillus der westindischen Inseln, während ich bei den auf Gelatine gezüchteten Krankheitserregern, besonders den Koch'schen Cholera-Bacillen und den Milzbrandbacillen nur salpetrige Säure nachweisen konnte. Ob die pathogenen Mikroorganismen, die wenig Wasserstoffsuperoxyd erzeugen, im Stande sind, das Ammoniak zu salpetriger Säure zu oxydiren, habe ich noch nicht endgültig festgestellt, es liegt jedoch die Wahrscheinlichkeit nahe, dass die Krankheitserreger so langsam und schwach reduciren, dass die salpetrige Säure nur durch Reduction der Nitrate entsteht, welche wie Dr. Petri gefunden in den gewöhnlichen Nährmedien, besonders in der Gelatine niemals fehlen, während die nichtpathogenen Mikroorganismen die Nitrate direct zu Ammoniak reduciren. Nachdem ich die Bildung des Phenolchinonimids aus Phenol, Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd festgestellt hatte, wurde ich dazu geführt, diesen Vorgang auch bei andern Phenolderivaten, die ja im Pflanzen- und Thierreich so reichlich vertreten sind, zu studiren, und es zeigte sich, dass die Bildung von Chinon-Abkömmlingen durch Oxydation der Phenole in Gegenwart von Ammoniak eine ganz allgemeine ist. Als Wichelhaus[1]) die Verbindungen des Chinons mit den Phenolen studirte, fiel demselben schon die Aehnlichkeit der hierbei entstehenden Farbbildungen mit den in Blättern und Blüthen sich zeigenden Schattirungen auf. Auch Alex. Rosoll[2]) hat den gelben Farbstoff, den er aus den Blüthenköpfen der neuholländischen Strohblumen darstellte als eine chinonartige Verbindung angesprochen. Die Chinone sind als wahre Hyperoxyde bis jetzt auch die einzigen organischen Verbindungen, die ich auf das Tetramethylparaphenylendiaminpapier stark blaufärbend einwirkend fand. Viele der vergänglichen Blüthenfarbstoffe zeigen die allgemeine Eigenschaft der Chinonimide, durch Säuren roth, durch Ammoniakdämpfe blau, beziehungsweise bei Anwesenheit von Gelb, grün zu werden.

Alle einatomigen Phenole der Benzolreihe, die ich untersuchte, geben mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak nach dem beim Phenol angegebenen Verfahren Chinonimide, so lange die Parastellung zum Hydroxyl frei ist. Die Paraverbindungen werden nur zu gelben Farbstoffen oxydirt, oder nicht angegriffen.

Am beständigsten sind die Chinonimide des Thymols und des Cymophenols. Die Bildung derselben erfolgt auf dieselbe Art und

---

[1]) Diese Berichte V, 850.

[2]) Diese Berichte XVII Ref. 242.

Weise, auch direct aus Thymochinon, Thymol und Ammoniak. Die sauren Eigenschaften des Thymochinonimids sind jedoch so geringe, dass verdünntes Ammoniak mit denselben keine Salze mehr bildet, sondern das freie Thymochinonimid als rothes, in Wasser unlösliches Oel entsteht. Das blaue Natriumsalz wird ebenfalls durch viel Wasser zersetzt, während das Kaliumsalz beständiger ist. Die Baryt- und Kalksalze sind grün gefärbt, das Magnesiumsalz blaugrün. Die Salze des Thymochinonimids sind in Wasser schwer lösliche Oele.

Auch die Oxysäuren gehen durch Oxydation in Farbstoffe über. Setzt man zu einer Lösung von Salicylsäure in überschüssigem, kohlensaurem Natron vorsichtig Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht eine schön scharlachrothe Lösung. Der Farbstoff ist jedoch sehr unbeständig, wird durch den geringsten Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd zerstört. Durch Säuren geht das Scharlach in ein helles Gelb über, das Roth erscheint wieder beim Neutralisiren.

Eine rothe Färbung giebt das Tyrosin mit Chinon, es entsteht ein sehr charakteristischer rubinrother Farbstoff, der zum Nachweiss des Tyrosins benutzt werden kann [1]).

Lackmoïd aus Resorcin.

Erwärmt man eine ammoniakalische Lösung von Resorcin mit sehr wenig Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht eine grüne Lösung, die beim Kochen in wenigen Minuten tief blau wird. Dieselbe blaue Verbindung bildet sich langsam in der Kälte. Auch der Luftsauerstoff allein genügt schon um aus der ammoniakalischen Resorcinlösung den blauen Farbstoff im Laufe von einigen Tagen zu erzeugen. Säuren führen die blaue Farbe in ein lebhaftes Fuchsinroth über. Der so erhaltene blaue Farbstoff ist identisch mit dem Resorcinblau von R. Benedikt und P. Julius [2]), welcher gleichzeitig von M. C. Traub und C. Hock [3]) erhalten und als Lakmoïd bezeichnet worden ist. Durch Erhitzen von Resorcin, Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak entsteht also in wenigen Minuten derselbe Körper, welcher durch Schmelzen von Resorcin mit Natriumnitrit erhalten wird. Resorcin ist ausserordenlich empfindlich gegen Wasserstoffsuperoxyd, besonders bei Gegenwart von Ammoniak. Es wird dasselbe nahezu ebenso rasch zerstört wie die Pyrogallussäure in alkalischer Lösung.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Chinons zum Resorcin. Löst man Chinon in geschmolzenem Resorcin auf, so entstehen die von Wichelhaus beschriebenen Verbindungen. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron, besser noch mit Ammoniak, entstehen tief grüne

[1]) C. Wurster, Centralblatt für Physiologie 1887, S. 195.
[2]) Monatsh. für Chem. 5, 534.
[3]) Diese Berichte XVII, 2615. Baker D. R.-P. 40,372.

Lösungen, welche die Eigenschaft besitzen, durch Schütteln mit Luft in gelb und rothgelb bis tief braunrothgelb überzugehen, bei Luft-Abschluss regenerirt sich im Anfang die grüne Farbe im Verlaufe von wenigen Minuten wieder. Die Farbenübergänge, welche das Resorcin mit dem Chinon in alkalischer Lösung zeigt, erinnern ganz an die Färbungen, welche viele Blätter durchmachen, besonders die der Berberis-Arten. Auch finden sich in den weissgelb und roth gefärbten Blättern von Berberis bedeutende Mengen Wasserstoffsuperoxyds vor, während die grünen Blätter keines oder wenig mehr davon enthalten. Auch die rothen Blätter der Blutbuche wirken oxydirend auf das Tetramethylparaphenylendiaminpapier ein, während der Saft der grünen Buchenblätter nur reducirend wirkt.

Auch das Brenzcatechin giebt mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak ebenso mit Chinon und Paramidophenol dem Resorcin entsprechende Verbindungen. Beständiger sind die Farbstoffe, die aus dem Aether des Brenzcatechins, dem Guajacol erhalten werden. Ebenso giebt die Protocatechusäure Chinonimide, während die Veratrumsäure, in welcher beide Hydroxylgruppen methylirt sind, keine Farbstoffbildung mehr zeigt. Guajacol giebt mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak das typische Chinonimid.

Wie vorauszusehen, giebt das Orcin bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd mit grosser Leichtigkeit Farbstoffe. Versetzt man Orcin mit kohlensaurem Natron und Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht ein Scharlach, das nach 24 Stunden in ein tiefes Bordeaux übergeht. Mit Ammoniak entstehen rothviolette Farbstoffe, die jedoch mit dem Lakmus nicht identisch sind, da dieselben durch Alkalien nur violett, nicht blau werden.

Mit kohlensaurem Natron und Wasserstoffsuperoxyd versetzt, werden das Erythrin und die Orsellinsäure in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen tief purpurroth gefärbt. Der Farbstoff wird durch Säuren hellgelb und ist unlöslich in Amylalkohol.

Wasserstoffsuperoxyd und kohlensaures Natron geben mit Phloroglucin eine tief violette Lösung, die durch Ammoniak hellroth, durch Säuren gelb gefärbt wird.

Von weiteren Pflanzenstoffen, die ich untersuchte, wird besonders das Phloridzin durch Wasserstoffsuperoxyd rasch gefärbt. Versetzt man die Lösung des Phloridzins in kohlensaurem Natron mit Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht eine schön pfirsichrothe Lösung, die durch Säuren orange, durch mehr Wasserstoffsuperoxyd entfärbt wird.

Salicin wird durch kohlensaures Natron und Wasserstoffsuperoxyd beim Erwärmen kanariengelb.

Auch die Usninsäure wird durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung oxydirt. Kohlensaures Natron erzeugt hierbei eine grünliche Lösung, die beim Schütteln mit Luft blau wird, während

mit Ammoniak eine gelbrothe Lösung entsteht, die beim Schütteln mit Luft in ein tiefes Roth übergeht.

Auch das Arbutin und Coniferin verbinden sich mit Chinon in alkalischer Lösung zu grünen Verbindungen, die beim Schütteln mit Luft röthlich werden.

Das Phenolchinonimid, welches ich aus Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniak und Phenol erhalte, stimmt nahezu mit der Beschreibung überein, die Lücke von dem Pyocyanin giebt, welches derselbe aus blauem Eiter erhielt. Da Ammoniak und Phenole als Zersetzungsproducte des Eiweiss nachgewiesen sind, so geht jedenfalls aus den vorliegenden Beobachtungen hervor, dass die Farbstoffbildung in den Pflanzen wohl mit dem Auftreten des schwach oxydirenden Wasserstoffsuperoxyds in gewisser Beziehung stehen dürfte. Auch die Entstehung eines rothen und blauen Schweisses, der häufig beobachtet wurde, wird nun leicht erklärlich.

Berlin, den 13. August 1887.

Gad's Abtheilung. Physiologisches Institut.

---

604. M. Lange: Ueber die Sulfurirung des Acetnaphtalids.

(Eingegangen am 5. October.)

Die Acetylverbindungen der aromatischen Amine lassen sich durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure leicht in die entsprechenden Sulfosäuren überführen. Beim Kochen der anfangs entstehenden Acetylverbindungen mit Säuren oder Alkalien erhält man die entsprechenden Amidosulfosäuren meist in grosser Reinheit.

Ich habe zunächst die Sulfurirung des α-Acetnaphtalids näher studirt. Die erhaltenen Resultate bieten in so fern einiges Interessante, als hierbei die Sulfogruppe nicht in die bei der Naphtionsäure besetzte Stelle in den Naphtalinrest eintritt.

Zwecks Sulfurirung des α-Acetnaphtalids verfährt man in der Weise, dass man dasselbe fein gepulvert in soviel rauchende Schwefelsäure von ca. 20 pCt. Anhydridgehalt einträgt, dass das letztere gerade verbraucht wird. Man thut hierbei gut, starkes Erwärmen zu verhindern. Nach erfolgter Lösung lässt man noch so lange stehen, bis eine in Wasser getropfte Probe keine Abscheidung von Acetnaphtalid mehr hervorruft. Die Acetylverbindung der Sulfosäure ist nicht be-

ständig, beim Kochen derselben mit Säuren oder Alkalien wird die Acetylgruppe abgespalten. Auch die Salze der Säure lassen sich nicht ohne Zersetzung eindampfen. Zur Gewinnung der Naphtylaminsulfosäure daraus versetzt man die direct erhaltene Lösung der Säure in Schwefelsäure etwa mit dem doppelten Volumen Wasser. Die Flüssigkeit bleibt anfangs klar, scheidet aber bei längerem Kochen die entsprechende α-Naphtylaminsulfosäure zum grössten Theil krystallinisch ab. Zur Reinigung derselben krystallisirt man sehr geeignet aus einer Lösung von Natriumacetat um. Man erhält die Säure so in nadelförmigen Krystallen.

Zwei Schwefelbestimmungen, in der Weise ausgeführt, dass die Substanz mit Natriumhydrat und Salpeter geschmolzen und die entstandene Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt wurde, ergaben folgende Zahlen:

I. Angewendet 0.2260 g, Baryumsulfat = 0.2290 g, Schwefel = 13.92 pCt.
II. Angewendet 0.2025 g, Baryumsulfat = 0.2085 g, Schwefel = 14.14 pCt.
Berechnet 14.35 pCt.

Diese α-Naphtylaminsulfosäure ist in Wasser bei Weitem leichter löslich als die Naphtionsäure. Auch die Angaben verschiedener Autoren über die anderen früher beschriebenen α-Naphtylaminsulfosäuren, deren Identität zwar vermuthet aber noch nicht sichergestellt worden ist, deuten sämmtlich auf schwerere Löslichkeit derselben in Wasser. Die Salze der Sulfosäure lösen sich in Wasser viel leichter als die der Naphtionsäure. Die Lösung fluorescirt grünlich. Die Benzylidenverbindung der Sulfosäure krystallisirt in langen Nadeln.

Zur Bestimmung der Stellung der Sulfogruppe wurde die Säure diazotirt und mit Alkohol gekocht. Es entstand eine Naphtalinsulfosäure, welche beim Schmelzen mit Alkali in α-Naphtol überging. Das letztere wurde an seinem Schmelzpunkt, sowie an den Farbenreactionen erkannt. Es ist demnach nicht zweifelhaft, dass die Säure eine α-Naphtylamin-α-sulfosäure ist. Ob dieselbe mit einer der bekannten α-Naphtylaminsulfosäuren identisch ist, möchte ich vorläufig dahingestellt sein lassen.

Grünau, den 4. October 1887.

605. Francis R. Japp und Felix Klingemann: Ueber Benzolazo- und Benzolhydrazofettsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. October.)

Die von verschiedenen Forschern unternommenen Versuche zur »Säurespaltung« des Benzolazoacetessigesters, um dadurch zur Benzolazoessigsäure zu gelangen, sind bisher erfolglos geblieben[1]).

Bei einem in anderer Absicht ausgeführten Versuch, durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die Natriumverbindung des Methylacetessigesters den Benzolazomethylacetessigester darzustellen, fanden wir nun, dass die Diazogruppe unter Verdrängung der Acetylgruppe in das Molekül des Methylacetessigesters eintritt, wobei der Aethylester der Benzol-α-azopropionsäure glatt entsteht.

Benzol-α-azopropionsäureäthylester,

$$C_6H_5 . N_2 . \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{}{C}H} . COOC_2H_5,$$

nach der oben angeführten Methode dargestellt und durch Umkrystallisiren, zuerst aus Alkohol, später aus Ligroïn, gereinigt, bildet gelbliche, bei 117° schmelzende, flache Nadeln. Die alkoholische Lösung setzt grössere Krystalle ab.

	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C	64.1	64.1 pCt.
H	6.8	6.8 »
N	13.6	13.7 »

Benzol-α-azopropionsäure, $C_9H_{10}N_2O_2$, wird beim Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali oder Natron leicht erhalten. Die durch Salzsäure gefällte Säure krystallisirt aus heissem Benzol in gelblichen Nädelchen, welche bei 182° unter Gasentwickelung schmelzen.

	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C	60.7	60.6 pCt.
H	5.6	5.7 »
N	15.7	15.7 »

Die Metallsalze besitzen keine sehr einladenden Eigenschaften und sind bis jetzt nicht analysenrein erhalten worden.

Erhitzt man die Säure auf den Schmelzpunkt bis zum Aufhören der Gasentwickelung und zieht die erkaltete, halbflüssige Masse mit Alkohol aus, so gehen Anilin und harzige Substanzen in Lösung, und

---

[1]) Vergl. Züblin, diese Berichte XI, 1419 und v. Richter und Münzer diese Berichte XVII, 1926.

es bleibt ein schwach gelbes krystallinisches Pulver zurück, welches von fast allen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wird und die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_4$ besitzt. Man kann es nach der Gleichung entstanden denken:

$$2\,C_9H_{10}N_2O_2 = C_{16}H_{18}N_4 + 2\,CO_2 + H_2.$$

Bei gemässigter Reduction mit Natriumamalgam wird die Säure in

Benzol-α-hydrazopropionsäure,

$$C_6H_5.NH.NH.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.COOH,$$

verwandelt.

Diese Säure krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen Nädelchen, welche sich an der Luft, besonders in feuchtem Zustand, allmählich gelb färben. Sie schmilzt unter Gasentwickelung bei 162°. Sie ist in überschüssiger Salzsäure löslich und daraus durch sorgfältigen Alkalizusatz wieder fällbar.

Ber. für $C_9H_{12}N_2O_2$		Gefunden
C	60.0	60.1 pCt.
H	6.7	6.8 »
N	15.5	15.6 »

Bei erschöpfender Behandlung mit Natriumamalgam zerfällt Benzol-α-azopropionsäure in Anilin und Alanin (letzteres wurde analysirt), wodurch die durch ihren Namen ausgedrückte Constitution zur Genüge bewiesen wird.

Ferner sind folgende Verbindungen dargestellt und analysirt worden:

o-Toluol-α-azopropionsäure, $C_{10}H_{12}N_2O_2$. Kleine gelbliche Blättchen aus Benzol. Schmelzpunkt 156°. Der Ester konnte nicht zum Erstarren gebracht werden und wurde deshalb nicht analysirt, sondern gleich verseift.

o-Toluol-α-hydrazopropionsäure, $C_{10}H_{14}N_2O_2$. Kleine weisse Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzpunkt 143° — möglicherweise zu niedrig.

p-Toluol-α-azopropionsäureäthylester, $C_{12}H_{16}N_2O_2$. Gelbliche Blättchen aus Ligroïn. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 106°.

p-Toluol-α-azopropionsäure, $C_{10}H_{12}N_2O_2$. Gelbliche Blättchen aus Benzol. Schmelzpunkt 162°.

Benzol-α-azobuttersäureäthylester, aus Aethylnatracetessigester und Diazobenzolchlorid, wurde nur als Oel erhalten und nicht analysirt. Beim Verseifen erhält man

Benzol-α-azobuttersäure,

$$C_6H_5.N_2.\underset{\displaystyle C_2H_5}{CH}.COOH$$

Gelbe, seideglänzende Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt 152°.

Benzol-α-hydrazobuttersäure, $C_{10}H_{14}N_2O_2$. Weisse Nädelchen aus Methylalkohol. Wird bei ungefähr 165° weich, ohne deutlich zu schmelzen.

Ausführlicheres beabsichtigen wir an anderer Stelle mitzutheilen. Einstweilen möchten wir uns das Studium der obigen Reaction — Einwirkung von Diazosalzen auf Monoalkylacetessigester — und der so zu erhaltenden Verbindungen vorbehalten. Wir gedenken auch, die Reaction auf den Mono- und Diacetbernsteinsäureester, sowie auf die Monoalkylmalonsäureester auszudehnen.

London, 29. October. Normal School of Science.

---

606. Victor Meyer: Ueber die negative Natur organischer Radicale.

(Eingegangen am 1. November.)

In der kurzen Notiz »Ueber die negative Natur der Phenylgruppe«, welche ich vor einiger Zeit veröffentlichte [1]), habe ich ein Arbeitsgebiet skizzirt, welches seither in meinem Laboratorium nach verschiedenen Richtungen durchforscht worden ist. Infolge unerwarteter Beobachtungen, die ich weiter unten besprechen werde, haben die Untersuchungen eine viel grössere Ausdehnung gewonnen, als ich anfangs erwartet hatte, und es liegen jetzt schon mehrere grössere Abschnitte des Gebiets vollständig bearbeitet vor. Wenn ich trotzdem seit jener ersten Notiz über den Gegenstand nichts publicirt habe, so geschah dies, weil die verschiedenen Einzelarbeiten sämmtlich unter einander im Zusammenhange stehen und zu dem Zwecke unternommen worden sind, wennmöglich ein den neuen Erscheinungen zu Grunde liegendes allgemeines Gesetz zu finden. Es erschien mir daher zweckmässig, dieselben gemeinschaftlich zu veröffentlichen und mit der Publication zu warten, bis wenigstens die Hauptfragen, die infolge der ersten Beobachtungen entstanden sind, eine bestimmte Antwort erhalten haben. Ich ersehe indessen aus Publicationen in dem Ferienhefte der »Berichte«, dass meine erste Notiz, vielleicht infolge ihrer etwas zu knappen Fassung, stellenweise übersehen worden ist, und ich erlaube mir daher heute, den Inhalt der im letzten Semester

---

[1]) Diese Berichte XX, 534.

unternommenen Arbeiten kurz zu besprechen, damit nicht etwa andere Fachgenossen Zeit und Mühe auf Untersuchungen verwenden, die in hiesigem Laboratorium begonnen oder schon abgeschlossen sind.

In meiner ersten Notiz ist mitgetheilt, dass der Wasserstoff der Methylengruppe in den Verbindungen: $C_6H_5 . CO . CH_2 . C_6H_5$ (Desoxybenzoïn) und $C_6H_5 . CH_2 . CN$ (Benzylcyanid), ähnlich wie beim Acetessigäther und Malonsäureäther, durch organische Radicale vertreten werden kann, obwohl beide die CH_2-Gruppe nicht zwischen zwei Carbonylgruppen enthalten. Diese Wirkung, eine Folge der Negativität, welche den benachbarten Radicalen zukommt, war für die Nitrogruppe längst bekannt und als allgemein gültig erwiesen, für die Cyangruppe in einzelnen Fällen erkannt (Malonitril, Cyanessigäther, Cyanacetophenon u. s. w.). Am wenigsten war sie bei einer stickstofffreien Verbindung, wie dem Desoxybenzoïn zu erwarten; nachdem aber die grosse Leichtigkeit, mit welcher dieses sich in alkylirte Producte verwandeln lässt, erkannt und damit festgestellt war, dass die Gruppen C_6H_5 und CO auf Methylen-Wasserstoffatome eine ähnliche Wirkung ausüben, wie die zwei Carbonyle im Acetessig- und dem Malonsäureäther, bezweifelte ich kaum, dass auch im Phenylessigäther

$$C_6H_5 . CH_2 . COOC_2H_5$$

der Wasserstoff der Methylengruppe durch Natrium und Alkoholradicale werde ersetzbar sein. Wie indessen schon in meiner ersten Notiz mitgetheilt, ist diese Voraussetzung durch den Versuch durchaus nicht bestätigt worden.

Nach den gemachten Beobachtungen entstand zunächst die Aufgabe, die neu gewonnenen Derivate des Näheren zu studiren. Weiter drängte sich der Wunsch auf, zu ermitteln, welche Klasse von Körpern ähnlicher Constitution sich dem Desoxybenzoïn und Benzylcyanid anschliessen, welche andererseits, analog dem Phenylessigäther, sich indifferent erweisen würden.

Eine weitere Frage war die nach der Zahl der Radicale, die auf solche Weise eingeführt werden können.

Endlich war zu ermitteln, ob Desoxybenzoïn, Benzylcyanid und ähnliche, als reactionsfähig erkannte Körper, sich auch in anderen Beziehungen, so namentlich in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure, Diazobenzol u. s. w. dem Nitroäthan und Acetessigäther analog verhalten würden.

Was den zuerst genannten Punkt betrifft, so sind, wie schon in der früheren Notiz erwähnt, eine Anzahl von homologen Desoxybenzoïnen (alkylirte und benzylirte Abkömmlinge desselben) dargestellt und näher untersucht worden; auch die Wirkung von Chlorameisen- und Chloressigester auf Desoxybenzoïn ist studirt worden. Das schon

neulich erwähnte benzylirte Benzylcyanid ist nach verschiedenen Richtungen untersucht und namentlich durch Verseifung in die benzylirte Phenylessigsäure

$$C_6H_5 . CH<\begin{matrix} COOH \\ CH_2 . C_6H_5 \end{matrix}$$

übergeführt worden, welche dann einer näheren Untersuchung unterworfen ist.

Ein sehr weites Arbeitsgebiet eröffnete sich durch die zweitgenannte Frage. Zahlreiche Körper, welche ihre Constitution mit dem Desoxybenzoïn oder Benzylcyanid in Parallele setzt, wurden auf ihre Fähigkeit, mit Natriumäthylat und Jodalkylen zu reagiren, untersucht. Es zeigte sich dabei im Allgemeinen, dass nur diejenigen Substanzen, deren Constitution eine vollkommene Analogie mit der der genannten Körper besitzt, auch in ähnlichem Sinne zu reagiren vermögen, während alle etwas weiter abliegenden sich indifferent erwiesen.

Da das Nitril der Phenylessigsäure so leicht reagirt, die Aether derselben Säure aber ganz indifferent sind, so war es von Interesse zu prüfen, wie sich die Amide derselben verhalten. Das Amid selbst, $C_6H_5 . CH_2 . CO . NH_2$, erschien für den Versuch wenig geeignet, da die Amidgruppe desselben sich an der Substitution betheiligen konnte. Es wurden daher die zweifach alkylirten Amide $C_6H_5 . CH_2 . CO . N(C_2H_5)_2$ und $C_6H_5 . CH_2 . CO . N(C_6H_5)_2$, dargestellt und untersucht. Sie erwiesen sich, wie die Aether, indifferent.

Schiebt man in das Molekül des Benzylcyanids noch eine Methylengruppe ein, so resultirt die Verbindung $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CN$, das Nitril der Phenylpropionsäure; diese wohlbekannte Verbindung wurde in Bezug auf Reactionsfähigkeit mit dem Benzylcyanid verglichen und indifferent befunden, ebenso wie auch das ähnlich constituirte Zimmtsäurenitril:

$$C_6H_5 . CH : CH . CN.$$

Ganz analoge Vergleiche wurden auch mit dem Desoxybenzoïn analogen Ketonen angestellt. Die Verbindung

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . C_6H_5$$

ist zu diesem Zwecke dargestellt worden, doch sind die mit ihr vorgenommenen Versuche noch nicht zum Abschluss gelangt. Dass das ihr isomere Dibenzylketon

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . C_6H_5$$

durch Natriumalkoholat und Alkyljodid leicht angegriffen wird, ist schon in der vorläufigen Mittheilung erwähnt, doch nimmt hier die Reaction keinen ganz einfachen Verlauf. Da das Nitril der phenylirten Essigsäure so leicht reagirt, erschien es von grossem Interesse, die Nitrile anderer substituirter Essigsäuren, sowie das der Essigsäure selbst zu untersuchen. Aceto- und Isobutyronitril erwiesen sich aber

als nicht reactionsfähig. Dagegen wirkt die Phenylengruppe der Phenylgruppe ganz gleich. Wenigstens giebt das Paraphenylendiessigsäurenitril:

$$p\text{-}C_6H_4{<}{CH_2 . CN \atop CH_2 . CN}$$

mit derselben Leichtigkeit wie Benzylcyanid ein Benzylsubstitutionsproduct von der Formel:

$$C_6H_4{<}{\overset{C_7H_7}{\dot{C}H} . CN \atop \underset{C_7H_7}{\dot{C}H} . CN} ,$$

aus welchem durch Verseifung die entsprechende Dibenzylphenylendiessigsäure gewonnen worden ist. Ebenso wirkt das Naphtyl- und die Radicale der höheren Theerkohlenwasserstoffe (des Diphenyls, Naphtalins, Phenanthrens u. s. w.) in derselben Weise acidificirend, wie die Phenylgruppe. Es wurde zu diesem Zwecke eine Anzahl dem Desoxybenzoïn analoger Ketone der Formel

$$R . CO . CH_2 . R'$$

— zum Theil gut krystallisirende Substanzen — dargestellt und mit Natriumalkoholat und Halogenalkylen in Umsetzung gebracht. So weit bis jetzt untersucht, werden sie sämmtlich leicht in alkylirte Ketone verwandelt. Dass auch das Radical des Thiophens, das Thienyl, C_4H_3S, in derselben Weise acidificirend wirkt wie die Phenylgruppe, habe ich schon mitgetheilt.

Indem ich eine Anzahl analoger Versuche, welche negative Resultate ergaben, übergehe, möchte ich eine mir auffällig erscheinende Thatsache nicht unerwähnt lassen. Fast überall finden wir, dass die Gruppen CO (Carbonyl) und SO_2 (Sulfuryl) sich chemisch ähnlich verhalten. Ich hielt es daher für in hohem Maasse wahrscheinlich, dass ein Desoxybenzoïn, in welchem die Carbonylgruppe durch Sulfuryl ersetzt sei, den Charakter des Desoxybenzoïns zeigen werde. Zu diesem Zwecke wurde die Verbindung

$$C_6H_5 . SO_2 . CH_2 . C_6H_5$$

dargestellt. Diese Substanz — ein prächtig krystallisirender, höchst beständiger und ohne Zersetzung flüchtiger Körper — verhält sich indessen vollkommen indifferent bei den typischen Reactionen, welche das Desoxybenzoïn glatt in wohl charakterisirte Derivate überführen. Eine Analogie zwischen den ähnlich zusammengesetzten Körpern

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . C_6H_5$$
$$\text{und } C_6H_5 . SO_2 . CH_2 . C_6H_5$$

besteht also in Bezug auf das chemische Verhalten nicht.

Hier sei noch erwähnt, dass die Anwesenheit von zwei oder drei Phenylgruppen allein — ohne gleichzeitiges Vorkommen von Carbonyl oder Cyan — nicht ausreicht, um den Wasserstoff benachbarter Kohlenwasserstoffgruppen ersetzbar zu machen. Di- und Triphenylmethan haben sich nämlich als nicht reactionsfähig erwiesen.

Wenn nun auch diese Kohlenwasserstoffe selbst sich indifferent verhielten, so war es doch möglich, dass die Nitroderivate derselben

$$CH_2 \begin{matrix} \diagup C_6H_4 . NO_2 \\ \diagdown C_6H_4 . NO_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad CH \begin{matrix} \diagup C_6H_4 . NO_2 \\ - C_6H_4 . NO_2 \\ \diagdown C_6H_4 . NO_2 \end{matrix}$$

sich reactionsfähig erweisen würden. Versuche, die hierüber angestellt wurden, haben ergeben, dass diese Körper schon durch Natriumäthylat allein in schön violett gefärbte Derivate übergeführt werden, deren sofortige Entstehung die Bildung der erwarteten Derivate nicht zu Stande kommen lässt.

In Bezug auf die oben an dritter Stelle formulirte Frage haben die Versuche ein ganz unerwartetes Resultat ergeben. In dem Acetessigäther, dem Malonsäureäther u. s. w. lassen sich nacheinander 2 Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzen und es ist ein zweites Radical nahezu mit derselben Leichtigkeit, wie das erste, einführbar. Nachdem daher erkannt war, dass sich im Desoxybenzoïn mit grösster Leichtigkeit 1 Atom Wasserstoff substituiren lässt, zweifelte ich keinen Augenblick, dass sich auch zweifach substituirte Desoxybenzoïne so würden erhalten lassen. Diese Voraussetzung hat sich indessen bisher durchaus nicht bestätigt.

Obwohl die Versuche auf die mannigfaltigste Art modificirt wurden, ist es bisher in keinem Falle gelungen, die Einführung eines zweiten Radicals in das Desoxybenzoïn zu erzwingen. Es wurde zunächst so operirt, dass das Keton mit zwei Molekülen Natriumäthylat und überschüssigem Halogenalkyl behandelt wurde; die verschiedensten Alkyle wurden — in Form ihrer Chloride, Bromide und Jodide — in Anwendung gebracht; es wurde bald in offenen Gefässen, bald unter Druck bei mehr und mehr gesteigerter Temperatur operirt. Ebenso wurde versucht, ein rein dargestelltes monoalkylirtes Product der nochmaligen Substitution zu unterwerfen. Unter allen Umständen blieb die Reaction bei einmaliger Durchführung des Processes stehen.

Welches nun die Ursache ist, dass das Keton

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_5$$

so leicht reagirt, während das ihm doch ganz nahe stehende

$$\begin{matrix} C_9H_5 . CH . CO . C_6H_5 \\ \dot{C}H_3 \end{matrix}$$

absolut indifferent ist, darüber vermag ich zur Zeit noch kaum eine Vermuthung zu äussern. Die Thatsache ist mir um so befremdlicher,

als nach den schönen Untersuchungen, welche Gabriel am Homo-orthophtalimid angestellt hat, hier die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen. In dieser Substanz, welche die Formel[1]):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\\ \overline{\qquad\quad}\;CO\end{matrix}>NH$$

hat, ist ebenfalls der Methylenwasserstoff durch Alkoholradicale ersetzbar. Nach Gabriel aber gelingt es nicht, nur eines der beiden Methylenwasserstoffe zu ersetzen, sondern die Substitution erstreckt sich immer gleichzeitig auf beide. Um über dieses eigenthümliche Verhältniss Klarheit zu erhalten, sind eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt worden, welche sich sowohl auf die Derivate des Desoxybenzoïns wie des Benzylcyanids erstrecken. Denn auch in das Benzylcyanid lässt sich eine Benzylgruppe mit Leichtigkeit einführen, während die Substitution noch eines zweiten Wasserstoffatoms bisher nicht gelingen wollte.

Die Versuche zur Durchführung einer zweimaligen Substitution, welche — zumal soweit sie das Benzylcyanid betreffen — noch nicht abgeschlossen sind und weiter fortgesetzt werden, ergaben, ausser dem schon oben Mitgetheilten, noch das Resultat, dass auch der Aether der Diphenylessigsäure:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}>CH\,.\,COOCH_3,$$

ebenso wie der Phenylessigäther selbst, nicht reactionsfähig ist; sie führten ferner, mit Bezug auf die Derivate des Desoxybenzoïns, zu einem ganz unerwarteten Ergebnisse:

Dass der Wasserstoff der Methylengruppe im Desoxybenzoïn acidificirt und demnach durch Metalle und Radicale vertretbar geworden ist, kann nur durch die saure Natur der dem Methylen benachbarten Gruppen, CO und C_6H_5, bewirkt sein. Es war daher anzunehmen, dass durch die Einführung noch eines weiteren negativen Restes die Substituirbarkeit in der Methylengruppe des Desoxybenzoïns erhöht werden würde. Ich habe daher nicht daran gezweifelt, dass das Benzoïn $C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH(OH)\,.\,C_6H_5$ die Reactionsfähigkeit des Desoxybenzoïns theilen werde. Ja, da dasselbe eine Hydroxylgruppe an Stelle von Wasserstoff im Desoxybenzoïn enthält, erwartete ich, dass bei der Alkylirung mit Leichtigkeit 2 organische Reste in

---

[1]) Ob die Substanz, die jedenfalls ein Analogon des Phtalimids ist, sich von der Muttersubstanz

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>NH \text{ oder } C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ C\\ \wedge\\ NH\end{matrix}>O$$

see errata p. 3165

ableitet, ist für die Frage, welche uns hier beschäftigt, ohne Belang.

dasselbe würden eingeführt werden können. Allein diese Annahme hat sich nicht bestätigt. Durch Behandlung mit Natriumäthylat und Jodalkylen liess sich das Benzoïn nicht in der gewünschten Weise substituiren, und auch als man, um eine Trübung der Reaction durch Mitwirkung der Hydroxylgruppe auszuschliessen, diese neutralisirte, indem man von dem leicht darstellbaren Acetyläther

$$C_6H_5 . CO . CH^*(OC_2H_3O) . C_6H_5$$

ausging, war die Substitution des (mit einem * bezeichneten) Wasserstoffatoms nicht zu erreichen. Ohne irgend welche Mitwirkung des Halogenalkyls wurde die Verbindung angegriffen, indem das anwesende Alkali resp. Natriumalkylat nur verseifend wirkte. Es wurde schliesslich nur Benzoïn und die Producte, welche sich aus diesem unter dem Einflusse alkoholischen Alkalis bekanntermaassen bilden (Benzil u. s. w.) gewonnen.

Aus diesen unerwarteten Beobachtungen folgt, dass die Einführung einer weiteren negativen Gruppe (der Hydroxylgruppe) in das Desoxybenzoïn keineswegs in der erwarteten Weise die Acidität der Methylenwasserstoffatome erhöht, sondern dass sie dieselbe vielmehr völlig aufhebt.

Es ist dies ohne Frage die Folge des schon oben mitgetheilten Gesetzes, nach welchem die Ersetzung eines zweiten Methylenwasserstoffatoms im Desoxybenzoïn in der üblichen Weise nicht gelingt. Gleichviel ob das zuerst eingetretene Radical ein indifferentes, wie Methyl, oder ein stark negatives, wie Hydroxyl, ist, die Substituirbarkeit hat nach der Ersetzung des einen der beiden anscheinend gleichwerthigen Wasserstoffatome ihre Grenze erreicht.

Von grossem Interesse erschien es hiernach zu untersuchen, wie sich das Nitril der Mandelsäure verhalten werde, welches ja zum Benzylcyanid genau in derselben Beziehung steht, wie das Benzoïn zum Desoxybenzoïn. Die Versuche mit diesem Körper bieten aber Schwierigkeiten, da derselbe mit all zu grosser Leichtigkeit in seine Componenten Benzaldehyd und Blausäure zerlegt wird.

Aber noch eine andere Art, der Beantwortung der Frage näher zu kommen, ist dem Versuche zugänglich: man kann, um »secundäre« Analoga des Desoxybenzoïns und Benzylcyanids zu erhalten, von vornherein von diphenylirten Körpern ausgehen und so zu den Verbindungen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}>CH^* . CO . C_6H_5 \text{ (Phenyldesoxybenzoïn)},$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}>CH^* . CN \text{ (Nitril der Diphenylessigsäure)}$$

gelangen; weiter wäre dann zu prüfen, ob die mit * bezeichneten Wasserstoffatome dieser Verbindung durch Alkoholradicale substituirbar sind. Die Darstellung des erstgenannten Ketons und des Nitrils der

Diphenylessigsäure sind zu diesem Zwecke in Angriff genommen und bei letzterem bereits durchgeführt. Das diphenylirte Acetonitril ist ein wohl charakterisirter, krystallisirter Körper, welcher bei Einwirkung von Natriumalkoholat und Halogenalkylen leicht angegriffen wird. Das erhaltene Product, ebenfalls eine gut krystallisirende Verbindung, wird gegenwärtig untersucht.

Hier sei noch einer Versuchsreihe über die Reactionsfähigkeit homologer Desoxybenzoïne Erwähnung gethan. Nachdem sich gezeigt hatte, dass durch die Einführung schon einer Alkylgruppe in die Methylengruppe des Desoxybenzoïns und des Benzylcyanids die Reactionsfähigkeit dieser Körper aufgehoben wird, obwohl ja noch das zweite der beiden Methylenwasserstoffatome unsubstituirt vorhanden ist, schien es mir nothwendig, die Frage zu prüfen, ob die Einführung von Methyl in die Phenylgruppe derartiger Körper keinen Einfluss ausübe. Aus diesem Grunde wurde das nächste Homologe des Benzylcyanids, die Verbindung $C_6H_4<^{CH_3}_{CH_2 . CN}$ auf ihre Reactionsfähigkeit geprüft, und zwar wurden die Versuche auf die 3 stellungsisomeren Modificationen dieser Verbindung ausgedehnt, um zu sehen, ob etwa der Eintritt einer Methylgruppe an die Metastelle — wie sehr häufig beobachtet — einen anderen Einfluss üben werde, als die Einführung desselben Radicals an dem Ortho- oder Paraplatz. Es wurden daher die 3 isomeren Verbindungen, das Ortho-, Meta- und Paramethylbenzylcyanid — ausgehend von den 3 Xylolen, welche in der Seitenkette monochlorirt und dann cyanirt wurden — dargestellt und der Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorid ausgesetzt. Es zeigte sich, dass sie alle mit derselben Leichtigkeit, wie das Benzylcyanid reagiren, wenn auch die Ausbeute an der Verbindung

$$C_6H_4<^{CH_3}_{\underset{\displaystyle C_7H_7}{CH} . CN},$$

welche in den 3 isomeren Formen der Ortho-, Meta- und Parareihe erhalten und untersucht wurde, in den verschiedenen Reihen nicht ganz die gleiche war. Auch die so erhaltenen Homologen des benzylirten Benzylcyanids lassen sich mit Leichtigkeit durch Verseifung in Säuren überführen.

Es erübrigt noch, Versuche zu erwähnen, welche zur Prüfung der an dritter Stelle berührten Frage angestellt worden sind und welche entscheiden sollten, ob das Benzylcyanid und das Desoxybenzoïn auch gegenüber anderen Reagentien, (wie salpetriger Säure, Diazobenzol u. s. w.) dem Nitroäthan und Acetessigäther analog reagiren würden. Die Versuche mit Diazoverbindungen zeigten, dass Reaction eintritt; die Isolirung der entstehenden Producte bietet aber Schwierigkeiten, welche in der geringen Beständigkeit derselben ihre Ursache

haben. (Anders die Einwirkung der salpetrigen Säure.) Das Desoxybenzoïn wird durch diese leicht in die Isonitrosoverbindung

$$C_6H_5 . CO . \underset{\cdot\cdot}{C} . C_6H_5$$
$$N . OH$$

übergeführt, und ebenso verhält sich das Benzylcyanid, welches bei gleicher Behandlung eine schön krystallisirende Verbindung von der Formel

$$C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . CN$$
$$N . OH$$

liefert. Diese verhält sich, wie bei der Anhäufung saurer Gruppen in ihrem Molekül nicht zu verwundern, wie eine ausgesprochene Säure, und es konnten daher auch die Salze derselben dargestellt und des Näheren untersucht werden.

In Vorstehendem sind die unsern Gegenstand betreffenden Untersuchungen, welche in letztem Semester im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen und zum Theil schon beendet sind, ihren Umrissen nach skizzirt. Ausser dem Verfasser dieser Mittheilung haben sich an denselben die HH. Hausknecht, Knövenagel, Alexander Meyer, Neure, Oelkers, Päpcke, Rattner, Schneidewind und Seliwanoff betheiligt. Eine ausführliche Publication der erlangten Resultate, sowie die Beschreibung der zahlreichen neuen Verbindungen, welche zur Feststellung der Ergebnisse dargestellt werden mussten, beabsichtige ich zu verschieben, bis ein einigermaassen abschliessendes Gesammtergebniss und ein vollkommenerer Ueberblick über die Weite des Gebiets erzielt sein wird.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

---

607. F. Ahrens: Ueber die Anwendbarkeit der Sandmeyer'schen Reaction zur Ersetzung der Amidgruppe durch Cyan.

(Eingegangen am 1. November).

Wie ich vor einiger Zeit, Heft X dieser Berichte XIX, 1634, mittheilte, lässt sich Amidoterephtalsäure durch die Sandmeyer'sche Reaction in Cyanterephtalsäure und Trimellithsäure überführen.

Auf Veranlassung von Hrn. Professor V. Meyer habe ich noch eine Reihe anderer substituirter Amidoverbindungen der Sandmeyerschen Reaction unterworfen, um den Einfluss der verschiedenartigen Substituenten auf den Verlauf der Reaction festzustellen.

I. Umwandlung der Amidophenole in Cyanphenole und Oxysäuren.

Die Ueberführung des Orthoamidophenols in Orthocyanphenol gelang bei Anwendung einer in üblicher Weise — durch Eintragen von Nitrit in die salzsaure Lösung des Amidophenols — hergestellten Lösung der Diazoverbindung nur schlecht. Bessere Resultate wurden erzielt, als das Diazochlorid des Amidophenols zunächst isolirt wurde.

In die alkoholische Lösung von 1 g salzsauren Amidophenols wurde Aethylnitrit unter starkem Abkühlen eingetragen; auf Zusatz von Aether fällt das Diazophenolchlorid krystallinisch zu Boden. Die oben stehende Flüssigkeit wurde decantirt und der Krystallbrei in kleinen Portionen unter heftigem Umschütteln in die Cyankaliumkupfersulfatlösung — 5.5 g Cyankalium, 5 g Kupfersulfat, 30 g Wasser — eingetragen. Unter sehr heftiger Stickstoffentwicklung entsteht eine tiefrothe Lösung, aus welcher das Cyanphenol nach dem Erkalten durch Säuren als schmutzigbraunes Oel ausgefällt wird.

Von den gleichzeitig ausfallenden Kupfercyaniden wird es durch Ausschütteln mit Aether getrennt und hinterbleibt nach dem Verdunsten desselben als braunes Oel, das erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Abpressen auf einem Thonteller und Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol wurde die Substanz rein erhalten und erwies sich zufolge ihres Schmelzpunktes 195° C. und der Analyse als identisch mit dem schon früher dargestellten Orthocyanphenol.

0.1560 g der Substanz gaben 15 ccm Stickstoff bei 14° C. und 762 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_6H_4<^{OH}_{CN}$	Gefunden
N	11.7	11.5 pCt.

Zur näheren Charakterisirung wurde das Nitril durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Die erhaltene Säure krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, schmolz bei 155—156°, gab mit Eisenchlorid eine violette Färbung, zeigte demnach alle Eigenschaften der Salicylsäure. Als solche erwies sie sich auch durch die Analyse des Silbersalzes.

0.2500 g Substanz lieferten 0.1104 g Silber.

	Ber. für $C_6H_4<^{OH}_{COOAg}$	Gefunden
Ag	44.08	44.2 pCt.

Für die Umwandlung von Metaamidophenol in Metacyanphenol ist die Isolirung des Diazophenolchlorids nicht nöthig. Die Diazotirung kann in gewöhnlicher Weise ausgeführt werden.

1 g *m*-Amidophenol wird in 1 g conc. Salzsäure und 10 g Wasser gelöst, nach einiger Zeit tropfenweise 0.5 g Natriumnitrit in 2 g Wasser

gelöst zugegeben und diese Lösung dann in eine heisse Lösung von 5 g Kupfersulfat, 5.5 g Cyankalium und 30 g Wasser unter heftigem Umschütteln in kleinen Portionen eingetragen. Nach dem Erkalten wurde die braune Lösung mit verdünnten Mineralsäuren angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt; der Aether hinterlässt ein braunes Oel, das allmählig erstarrt. Durch Abpressen auf einem Thonteller und Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol resultirten schöne Blättchen, welche den Schmelzpunkt 82° C. des Metacyanphenols zeigten.

0.1980 g der Substanz gaben 20 ccm Stickstoff bei 20° C. und 751 mm. Barometerstand.

	Ber. für $C_6H_4<^{OH}_{CN}$	Gefunden
N	11.7	11.45 pCt.

Auch bei dem Metacyanphenol wurde zur völligen Identificirung die Verseifung ausgeführt; es resultirte eine in heissem Wasser leicht lösliche Säure vom Schmelzpunkt 200°, welche unzersetzt sublimirt und durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, demnach mit Metaoxybenzoësäure identisch ist. Die Analyse ihres Silbersalzes ergab:

0.2196 g der Substanz gaben 0.0974 g Silber.

	Ber. für $C_6H_4<^{OH}_{CO\,OAg}$	Gefunden
Ag	44.08	44.3 pCt.

Das Paramidophenol konnte in genau derselben Weise wie die Metaverbindung in Paracyanphenol übergeführt werden. Letzteres wurde in schönen Krystallen vom Schmelzpunkt 113° erhalten und ergab bei der Analyse:

0.1196 g der Substanz lieferten 12.5 ccm Stickstoff bei 18° C. und 751 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_6H_4<^{OH}_{CN}$	Gefunden
N	11.7	11.9 pCt.

Durch Verseifen des Paracyanphenols resultirte eine Säure, die sich identisch mit der Paraoxybenzoësäure erwies; ihr Schmelzpunkt lag bei 210°, sie wurde durch Eisenchlorid nicht gefärbt, sondern gab einen amorphen gelben Niederschlag. Das Silbersalz wurde analysirt:

0.2102 g der Substanz lieferten 0.0932 g Silber oder 44.25 pCt.

	Ber. für $C_6H_4<^{OH}_{COOAg}$	Gefunden
Ag	44.02	44.25 pCt.

Die Umwandlung der Amidophenole in Cyanphenole verläuft ziemlich glatt und bietet demnach einen bequemen Weg zur Gewinnung dieser bisher nur schwer zugänglichen Substanzen.

Im Anschluss an die hierauf bezüglichen, im Vorhergehenden beschriebenen Versuche wurde ferner die Anwendbarkeit der Sand-

meyer'schen Reaction auf Aether der Amidophenole untersucht. Als Beispiel wählte ich das Orthoanisidin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{NH_2}\genfrac{}{}{0pt}{}{(1)}{(2)}$.

Beim Eintragen der Diazochloridlösung des Orthoanisidins in die heisse Cyankaliumkupfersulfatlösung entwickelte sich reichlich Stickstoff, ein braunes Oel schied sich ab, das der Reactionsflüssigkeit durch Extrahiren mit Aether entzogen wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers resultirte ein dickes Oel, das fast reines Cyanid darstellte, denn bei der fractionirten Destillation ging die grösste Menge bei 265—66° C. über.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte das Vorliegen eines methoxylirten Benzonitrils $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{CN}$.

0.2004 g der Substanz lieferten 17.5 ccm Stickstoff bei 10° C. und 763 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{CN}$	Gefunden
N	10.5	10.33 pCt.

Ein Hydroxylaminderivat dieses Körpers darzustellen gelang trotz vieler Versuche nicht. Bei der Verseifung wurde eine Säure erhalten, die bei 98° schmolz und identisch mit der Methylsalicylsäure war.

Das Silbersalz ergab bei der Analyse:

0.2487 g der Substanz lieferten 0.1030 g Silber oder 41.4 pCt., entsprechend der Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{COOAg}$.

	Ber. für $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{COOAg}$	Gefunden
Ag	41.69	41.4 pCt.

II. Umwandlung der Amidoketone in Cyanketone und Ketonsäuren.

Paraamidoacetophenon, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{NH_2}$, wurde mit Natriumnitrit diazotirt und die Diazochloridlösung allmählich in die heisse Cyankaliumkupfersulfatlösung unter fortwährendem Umschütteln eingetragen; es trat heftige Stickstoffentwicklung ein, das in Wasser fast unlösliche Reactionsproduct schwimmt nach dem Erkalten des Gefässes als harzige, feste Masse auf der Flüssigkeit. Das so gebildete Cyanid wird mit dem zugleich ausgefallenen Kupfercyanür abfiltrirt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein gelber Krystallbrei, der mit Thierkohle gekocht und aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 60—61° liefert; sie sind in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte, dass die Reaction in der vorausgesetzten Weise zu einem Cyanacetophenon geführt hatte.

0.1562 g der Substanz lieferten 13 ccm Stickstoff bei 11⁰ und 764 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_6H_4<^{COCH_3}_{CN}$	Gefunden
N	9.6	9.9 pCt.

Zur weiteren Charakterisirung des Körpers liess ich Hydroxylamin auf denselben einwirken; es konnte hierbei sowohl die Cyan- wie auch die Carbonylgruppe von Hydroxylamin angegriffen werden und demnach die Reaction nach der Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4<^{CO\,.\,CH_3}_{CN} + {NH_2OH \atop NH_2OH} = HOH + C_6H_4<^{C(=NOH)\,CH_3}_{C<^{NOH}_{NH_2}}.$$

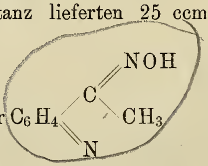
Die alkoholische Lösung des Cyanacetophenons wurde mit einem ziemlich grossen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin und der aequivalenten Menge Natron auf dem Wasserbade zwei Tage lang gekocht, der Alkohol dann zum Theil verdampft und das Reactionsproduct mit Wasser gefällt; es resultirt eine harzige, amorphe Masse, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist, deshalb aus diesen Lösungen schlecht krystallisirt. Sie wird am besten aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, aus dem sie beim Erkalten in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 160⁰ ausfällt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab, dass nur die Carbonylgruppe mit Hydroxylamin in Reaction getreten war; die Cyangruppe wird selbst dann nicht angegriffen, wenn man das reine Cyanoxim nochmals mit Hydroxylamin behandelt.

0.1690 g Substanz lieferten 25 ccm Stickstoff bei 11⁰ C. und 764 mm Barometerstand.

see errata p. 3165

Ber. für



	Ber.	Gefunden
N	17.5	17.7 pCt.

Das Cyanacetophenon wurde ferner durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali in die zugehörige Säure übergeführt. Nach dem Aufhören der Ammoniakentwickelung wurde der Alkohol verdampft und das zurückbleibende Kaliumsalz mit verdünnten Mineralsäuren zerlegt. Die ausgeschiedene Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, zeigte den Schmelzpunkt 200⁰ C. und war im übrigen vollständig identisch mit der von R. Meyer dargestellten Acetylbenzoësäure. Die Analyse des Silbersalzes ergab:

0.2135 g Substanz lieferten 0.0844 g Silber oder 39.8 pCt.

Ber. für $C_6H_4<^{COCH_3}_{COOAg}$	Gefunden
Ag 39.8	39.5 pCt.

Die Umwandlung des Paramidobenzophenons in Cyanbenzophenon geschah in ganz ähnlicher Weise wie beim Paramidoacetophenon. Die Diazotirung verläuft zwar in diesem Falle infolge der geringen Basicität des Amidobenzophenons viel langsamer, aber nach heftigem Schütteln und längerem Stehenlassen erhält man auch eine Lösung des Diazochlorids. Beim Eintragen dieser Lösung in die heisse Cyankaliumkupfersulfatlösung trat eine heftige Reaction ein; das in Wasser unlösliche Reactionsproduct erstarrte beim Erkalten zu einer braunen harzigen Masse, die abfiltrirt und mit Aether ausgezogen wurde. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine gelbe Masse, die mit Thierkohle gekocht und aus ganz verdünntem Alkohol umkrystallisirt sich in gelblich weissen Warzen vom Schmelzpunkt 107—108^0 ausschied. Die Analyse erwies das Vorliegen eines Cyanbenzophenons:

0.1983 g Substanz lieferten 12.5 ccm Stickstoff bei 18^0 C. und 751 mm Barometerstand.

Ber. für $C_6H_4<^{COC_6H_5}_{CN}$	Gefunden
N 7.4	7.2 pCt.

Zur weiteren Charakterisirung des Körpers wurde auch hier das Hydroxylaminderivat dargestellt. Auch in diesem Falle trat, obwohl die alkoholische Lösung von Cyanbenzophenon mit einem grossen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Natron zwei Tage lang gekocht wurde, nur die Carbonylgruppe mit Hydroxylamin in Reaction. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Fällen mit Wasser wurde eine harzige Masse, daraus durch Krystallisation aus heissem Wasser weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 176^0 erhalten, welche das Oxim des Cyanbenzophenons $CN.C_6H_7C_2{\large\substack{\diagup NOH \\ \diagdown C_6H_5}}$ darstellten.

0.1196 g Substanz lieferten 13.1 ccm Stickstoff bei 18^0 C. und 751 mm Barometerstand.

Ber. für $C_6H_4<^{C:NOH.C_6H_5}_{CN}$	Gefunden
N 12.6	12.49 pCt.

Durch Verseifung der Cyanverbindung mit alkoholischem Kali resultirte eine aus heissem Wasser in weissen Nadeln krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 194—195^0, welche sich als identisch mit Parabenzoylbenzoësäure erwies. Zur Bestätigung wurde wiederum das Silbersalz analysirt:

0.2476 g Substanz lieferten 0.0801 g Silber.

Ber. für $C_6H_4<{}^{CO\,.\,C_6H_5}_{COOAg}$		Gefunden
Ag	32.4	32.3 pCt.

III. Umwandlung von Paraamidodimethylanilin in Dimethylamidobenzoësäure.

Paraamidodimethylanilin wurde in gewöhnlicher Weise unter starker Abkühlung diazotirt, die Diazochloridlösung in die heisse Cyankaliumkupfersulfatlösung tropfenweise eingetragen und das Reactionsproduct mit Aether ausgeschüttelt. Es resultirte nach dem Verdunsten des Aethers ein schmieriges Oel, welches das Dimethylamidobenzonitril $C_6H_4<{}^{N(CH_3)_2}_{CN}$ enthalten musste. Da indess bei der Destillation völlige Zersetzung eintrat, so wurde auf die Reindarstellung des Nitrils verzichtet und jenes Rohproduct direct mit alkoholischem Kali verseift; es entstand eine Säure, die aus heissem Wasser in schönen Nadeln krystallisirte und den Schmelzpunkt 235^0 hatte. Sie war identisch mit Michler's *p*-Dimethylamidobenzoësäure. Das Silbersalz wurde analysirt:

0.2020 g der Substanz lieferten 0.0809 g Silber.

Ber. für $C_6H_4<{}^{N(CH_3)_2}_{COOAg}$		Gefunden
Ag	39.7	40.01 pCt.

Im Vorstehenden ist der Nachweis geliefert, dass die Anwendbarkeit der Sandmeyer'schen Reaction zur Ersetzung einer Amidogruppe durch Cyan nicht aufgehoben wird durch die gleichzeitige Gegenwart einer Hydroxylgruppe, einer ätherificirten Hydroxylgruppe, eines Säureradicals oder einer alkylirten Amidgruppe im Benzolkern. Dagegen gelang es mir nicht, aus Sulfanilsäure nach jener Reaction Cyanbenzolsulfosäure zu erhalten. Ich muss es dahingestellt sein lassen, ob der Misserfolg meiner in dieser Richtung angestellten Versuche in der Schwierigkeit der Isolirung jener Cyanverbindung begründet ist oder ob etwa die Sulfogruppe überhaupt den Austausch der Amidgruppe gegen Cyan vermittelst der Diazoreaction verhindert.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

608. A. Damsky: Ueber einige Umsetzungen der Sulfocamphylsäure.

(Eingegangen am 1. November.)

Die wiederholt studirte Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Camphersäure ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie von der 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Camphersäure zu einer um ein Kohlenstoffatom ärmeren Verbindung — der Sulfocamphylsäure — führt. Da nun die Sulfocamphylsäure höchst wahrscheinlich noch ein Carboxyl enthält, so war anzunehmen, dass man von ihr aus unter Abspaltung von Kohlensäure und Schwefelsäure zu einer Verbindung mit acht Kohlenstoffatomen gelangen werde. Hr. Prof. V. Meyer veranlasste mich daher, die Destillation dieser Salze zu verfolgen und die entstehenden Producte zu untersuchen.

Sulfocamphylsaures Ammoniak wurde mit Chlorammonium gemengt der Destillation unterworfen. Es ging ein gelblich braunes, auf Wasser schwimmendes Oel über, von eigenthümlichem, an Campher und Terpentinöl erinnerdem Geruch. Dasselbe wurde mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Bei der ersten Destillation wurden zwei Fractionen aufgefangen: bis 120° und von 120—200°; durch weitere Destillationen wurde aus der ersten Fraction ein bei 108—110° siedendes Oel, aus der zweiten ein solches vom Siedepunkt 195—196° abgeschieden. Der bei der Destillation bleibende schwarze, schmierige Rückstand wurde nicht näher untersucht.

I. Untersuchung des bei 108—110° siedenden Oels.

Dasselbe stellt eine vollkommen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche fast denselben Geruch wie das Rohöl besitzt. Die Analyse des sorgfältig rectificirten Oels gab folgende Zahlen:

0.1696 g Substanz gaben 0.5436 g Kohlensäure und 0.1886 g Wasser.

	Ber. für C_8H_{14}	Gefunden
C	87.27	87.41 pCt.
H	12.72	12.36 »

Die Bestimmung der Dampfdichte geschah nach der Verdrängungsmethode von V. Meyer mit Quecksilber im Anilindampfe.

Gewicht der Substanz	0.0418 g.
Dampftemperatur	180°.
Zimmertemperatur	15°.
Barometerstand auf 0° reducirt	757 mm.
Wirksame Quecksilbersäule	55 mm.
Tension der Quecksilberdämpfe bei	180°—11.

Gewicht der angewandten Menge Quecksilber . . . 413 g.
Gewicht des nach Beendigung des Versuches im Schenkelapparat gebliebenen Quecksilbers . . 230.5 g.
Gewicht des Quecksilbers, welches das Eimerchen fasst 1 g.

	Ber. für C_8H_{14}	Gefunden
Dichte	3.81	3.84.

Das specifische Gewicht des Kohlenwasserstoffs ist bei $11^1/_2{}^0$ gleich 0.7949.

Gewicht des Wassers bei $11^1/_2{}^0$ . . . . 5.057.
Gewicht des gleichen Volumens des Kohlenwasserstoffs bei $11^1/_2{}^0$ . . . . 4.020.
Specifisches Gewicht gleich . . . . 0.7949.

Nun sind bereits mehrere Kohlenwasserstoffe von der Formel C_8H_{14} aus Campherderivaten erhalten worden. Wreden[1]) gewann einen solchen durch Erhitzen von Camphersäure mit rauchender Salzsäure auf 200° oder mit Jodwasserstoff. Derselbe siedet bei 119° und erwies sich nach Wreden's Untersuchungen als Tetrahydroisoxylol. Auch Moitessier[2]) hat durch Destillation von camphersaurem Kupfer einen Kohlenwasserstoff erhalten, der nach seinen Angaben bei 105°, nach den Angaben von Wreden bei 104—107° siedete. Es blieb zu entscheiden, ob der von mir erhaltene Kohlenwasserstoff identisch oder isomer mit einem der beiden obengenannten Kohlenwasserstoffe sei.

Wreden erhielt bei der Nitrirung seines Kohlenwasserstoffs ein krystallinisches Nitroderivat. Mein Kohlenwasserstoff wird bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure sehr heftig angegriffen und verharzt dabei vollkommen. Wenn man ihn in Eisessig löst und mit Eisessig verdünnte rauchende Salpetersäure hinzusetzt, so findet gar keine Reaction statt, und der Kohlenwasserstoff bleibt unverändert.

Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch lieferte Wreden's Kohlenwasserstoff Phtalsäuren; zum Vergleiche unterwarf auch ich meinen Kohlenwasserstoff denselben Oxydationsbedingungen.

2 g des Kohlenwasserstoffes wurden mit einem Gemisch 14.5 g Kaliumbichromat, 20 g Schwefelsäure und 300 g Wasser acht Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung färbte sich nach kurzer Zeit grün und die Menge des Kohlenwasserstoffes nahm allmählich ab. Nach acht Tagen war der grösste Theil des Kohlenwasserstoffes verschwunden. Die Lösung wurde dann in üblicher Weise weiter behandelt. Eine aromatische Säure hatte sich dabei nicht gebildet.

Ich habe ferner versucht, den Kohlenwasserstoff nach der Methode von Weith mit Kaliumpermanganat zu oxydiren. Auch in diesem

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 187, 169 und 187, 156.
[2]) Jahresberichte 1866, 410.

Falle bildete sich kein festes Oxydationsproduct, sondern nur ölige Fettsäuren.

Wie Gattermann kürzlich gefunden hat, lassen sich aromatische Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Harnstoffchlorid, $CO<^{NH_2}_{Cl}$, in glatter Weise in Säureamide überführen. Die Anwendung dieser Reaction in der von Gattermann angegebenen Weise führte bei meinem Kohlenwasserstoff nicht zur Bildung eines Säureamids. Der Kohlenwasserstoff blieb vielmehr grösstentheils unangegriffen.

Das beschriebene Verhalten des Kohlenwasserstoffes gegen Salpetersäure, Oxydationsmittel und Harnstoffchlorid ebenso wie die im Folgenden beschriebenen Beobachtungen über die Einwirkung der Halogene und der Halogenwasserstoffsäuren auf den Kohlenwasserstoff sprechen fast mit Bestimmtheit dafür, dass der Kohlenwasserstoff nicht der aromatischen Reihe angehört.

Das Verhalten des Kohlenwasserstoffes gegen Halogene.

Brom wirkt auf den Kohlenwasserstoff sehr energisch ein. Wenn man zu dem mit Wasser gekühlten Oel direct Brom setzt, so beobachtet man, sobald der Dampf des Halogens den Kohlenwasserstoff berührt, die Bildung einer dünnen Krystallkruste, die sich bei weiterem Bromzusatze vermehrt. Jeder Tropfen Brom verschwindet unter Zischen und Entwickelung von etwas Bromwasserstoff. Endlich gelatinirt die ganze Masse. Man muss dann mit dem weiteren Zusatz von Brom aufhören, da sonst höher bromirte flüssige Producte entstehen und die Krystalle verschwinden. Letztere wurden auf Thonteller gepresst, um sie von den flüssigen Bestandtheilen zu befreien. Sie sind dann vollkommen farblos und rein, nur etwas Bromwasserstoff haftet ihnen an. Sie wurden direct analysirt.

0.1995 g Substanz gaben nach Carius erhitzt 0.2828 g Bromsilber.

	Ber. für $C_8H_{12}Br_2$	Gefunden
Br	59.70	60.30 pCt.

Im Vacuum kann man zwar den anhaftenden Bromwasserstoff entfernen, aber die Bromverbindung zerfliesst dabei. In einem verschlossenen Gefäss aufbewahrt zerfliesst sie allmählich zu einem dunkelgefärbten Oele. Ueberhaupt ist sie sehr veränderlich.

Behandelt man den Kohlenwasserstoff mit einer ätherischen Lösung von Jod, so wird er verharzt.

Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren.

Lässt man eine Stunde oder noch länger Salzsäuregas auf den Kohlenwasserstoff einwirken, so bilden sich zunächst gelbe Tropfen an den Wänden des Gefässes, und zuletzt erstarrt die ganze Masse.

Die entstandene Verbindung stellte, nachdem sie auf dem Thonteller gepresst war, schneeweisse Krystalle dar. Sie ist, wie das Bromderivat, nicht beständig. An der Luft färbt sie sich gelb und zerfliesst darauf. In geschlossenen Gefässen hält sie sich etwas länger, aber nach einem oder zwei Tagen ändert sie ebenfalls die Farbe, es scheidet sich ein dunkles Oel ab und Salzsäure wird frei. Die Verbindung wurde daher sofort nach ihrer Darstellung analysirt.

0.1625 g Substanz gaben nach Carius erhitzt 0.1577 g Chlorsilber, entsprechend 0.039 g Chlor.

	Ber. für $C_8H_{14} . HCl$	Gefunden
Cl	24.23	24.00 pCt.

Die Addition von Bromwasserstoff geschah durch Einleiten dieses Gases in den Kohlenwasserstoff. Nach kurzer Zeit erstarrte die ganze Masse. Die entstandene Verbindung ist in ihren Eigenschaften der vorhergenannten durchaus gleich. Sie musste ebenfalls sogleich nach der Darstellung analysirt werden.

0.2284 g Substanz gaben nach Carius erhitzt 0.223 g Bromsilber, entsprechend 0.0949 g Brom.

	Ber. für $C_8H_{14} . HBr$	Gefunden
Br	41.88	41.55 pCt.

Die Vermuthung, dass der Kohlenwasserstoff, den ich erhalten habe, mit dem von Moitessier entdeckten identisch sei, wofür die beinahe gleichen specifischen Gewichte und Siedepunkte sprachen, scheint nach den eben mitgetheilten Beobachtungen fast ausgeschlossen. Der Kohlenwasserstoff von Moitessier verwandelt sich durch Einwirkung von Salzsäuregas in eine gelblich-grüne, nicht flüchtige Flüssigkeit, während der von mir erhaltene unter denselben Umständen eine weisse krystallinische Masse bildet.

Und doch möchte ich nicht definitiv behaupten, dass der Kohlenwasserstoff, den ich erhalten habe, von dem Moitessier'schen wirklich verschieden ist. Denn einerseits wäre man in diesem Fall genöthigt anzunehmen, dass den Campherverbindungen drei isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel C_8H_{14} zu Grunde liegen; andererseits ist es wohl möglich, dass Moitessier, der seinen Kohlenwasserstoff sehr wenig untersuchte und der überhaupt wenig Substanz zur Verfügung hatte [1]), bei Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf seinen Kohlenwasserstoff die Bildung krystallinischer Producte übersehen hat; denn man muss in der That sehr lange trocknes Salzsäuregas in den Kohlenwasserstoff einleiten, um Krystalle zu erhalten.

---

[1]) Nach gefl. Privatmittheilung von Hrn. Prof. V. Meyer ist die Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff bei der Destillation des camphersauren Kupferoxyds eine äusserst geringe.

II. Untersuchung des bei 195—196° siedenden Oels.

Dieses Oel ging bei der Destillation vollkommen farblos über, es färbte sich aber nach einiger Zeit gelblich. Der Körper ist in der Hitze ziemlich beständig, erleidet aber bei jeder Destillation eine, allerdings sehr geringfügige, Zersetzung. Sein Geruch ist ähnlich dem des Kohlenwasserstoffes C_8H_{14}.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

0.1182 g Substanz gaben 0.3488 g Kohlensäure und 0.098 g Wasser.
0.1902 g Substanz gaben 0.5602 g Kohlensäure und 0.1606 g Wasser.
0.1458 g Substanz gaben 0.43 g Kohlensäure und 0.1262 g Wasser.
0.1634 g Substanz gaben 0.4798 g Kohlensäure und 0.1356 g Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O$	Berechnet für $C_9H_{14}O$	Gefunden			
C	80.00	78.26	80.48	80.33	80.43	80.05 pCt.
H	9.33	10.14	9.22	9.31	9.62	9.24 »

Der Körper enthält also 1 Atom Sauerstoff. Mit salzsaurem Hydroxylamin und salzsaurem Phenylhydrazin reagirt er unter Bildung stickstoffhaltiger, ölartiger Producte.

Darstellung des Oxims.

1.2 g des Ketons wurden mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 1.6 g Kali in concentrirter alkoholischer Lösung einen Tag am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das Oxim mit Aether ausgezogen und blieb nach dem Verdunsten desselben als gelbgefärbtes schweres Oel zurück. Um es zu reinigen, wurde es einige Male mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und das zurückgebliebene Oel, welches sich mit Salzsäure nicht verbunden hatte, mit Aether entfernt. Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes wurde mit Natriumacetat das freie Oxim abgeschieden.

Die Stickstoffbestimmung des so gereinigten und längere Zeit über Schwefelsäure getrockneten Oxims ergab folgendes Resultat:

0.132 g des Oxims gaben 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 742 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}NOH$	Berechnet für $C_9H_{14}.NOH$	Gefunden
N	8.49	9.15	8.96 pCt.

Da die Sulfocamphylsäure 9 Atome Kohlenstoff enthält, ist es schwer zu glauben, dass das erhaltene Keton wirklich die Formel $C_{10}H_{14}O$ besitzt, auf welche die Analysen stimmen. Viel wahrscheinlicher erscheint die Formel $C_9H_{14}O$, welche nach folgender Gleichung zu erwarten wäre: See errata, p. 3165

$$\underset{\text{Sulfocamphylsäure}}{C_8H_{14}\begin{cases}COOH\\SO_3H\end{cases}} = CO_2 + SO_3 + H_2O + \underset{\text{Keton.}}{C_9H_{14}O}$$

Dies ist die Formel des Phorons. Die zahlreichen Verbrennungen, die ich ausgeführt habe, stimmten aber durchaus nicht auf diese Formel, sondern führten immer wieder zu der um 1 Kohlenstoffatom reicheren Zusammensetzung. Ich muss es dahin gestellt sein lassen, ob dies etwa mit der erwähnten geringfügigen Zersetzung, die das Keton beim Destilliren erleidet, zusammenhängt.

Was das Oxim anbetrifft, so kann die Stickstoffbestimmung in diesem Falle für die Beurtheilung der Formel nicht entscheidend sein, da die Differenz im Gehalt an Stickstoff bei $C_{10}H_{14}.NOH$ und $C_9H_{14}.NOH$ nur 0.66 pCt. beträgt und kleine Mengen flüssiger, nicht destillirbarer Oxime sich nicht derart reinigen lassen, dass man bei ihren Analysen ganz scharfe Zahlen bekommen könnte.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf sulfocamphylsaures Kali.

Kachler[1]) erhielt beim Schmelzen von sulfocamphylsaurem Kali mit Aetzkali einen Körper von der Formel $C_9H_{12}O_2$. Er zählt diese Substanz zu den schönsten Abkömmlingen der Camphergruppe, seine Untersuchungen aber haben keine Aufklärung über ihre Natur ergeben. Hr. Prof. V. Meyer veranlasste mich, auch diese Substanz näher zu untersuchen. Zur Darstellung der Verbindung verfuhr ich folgendermassen: sulfocamphylsaures Kali wurde in Portionen zu je 3 g mit der doppelten Menge Aetzkali bis zum Eintritt einer schwachen Gasentwicklung geschmolzen. Dann liess ich erkalten, löste die Schmelze in Wasser auf und setzte zur Lösung verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction. Dabei entwickelte sich viel schweflige Säure und es schied sich eine harzige Masse neben schwefelsaurem Kalium ab. Das Gemenge wurde mit Aether extrahirt; der intensiv roth gefärbte ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten eine braune, harzige Masse, welche im luftverdünnten Raume destillirt wurde. Dabei ging ein etwas gelblich gefärbtes, beinahe farbloses Oel über, welches sofort krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden zerrieben, abgepresst, in Ammoniak aufgelöst und die Ammoniumverbindung mit Salzsäure zersetzt. Die Substanz fiel dabei in farblosen Krystallen aus. Sie ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 99°. Die Analyse ergab die Formel $C_9H_{12}O_2$.

0.1186 g Substanz gaben 0.3104 g Kohlensäure und 0.087 g Wasser.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2$	Gefunden
C	71.05	71.37 pCt.
H	7.89	8.14 »

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 169, 183.

Der Körper hat also die von Kachler gefundene Zusammensetzung, ist aber sonst von dem Kachler'schen in jeder Hinsicht verschieden. Während die Kachler'sche Substanz sich zwar in Alkalien löst, aber keinen Säurecharakter besitzt, Silber und Kupferlösungen reducirt und bei 148° schmilzt, besitzt der von mir erhaltene Körper einen ausgeprägten Säurecharakter. In wässeriger Lösung färbt er blaues Lackmuspapier roth, mit kohlensaurem Natron entwickelt er Kohlensäure, und er bildet beständige Salze und Aether.

Das Silbersalz wurde erhalten durch Versetzen des Ammoniaksalzes der Säure mit Silbernitrat. Es ist in heissem Wasser löslich.

0.298 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben beim Glühen 0.12 g Silber, entsprechend 41.52 pCt. Silber.

	Ber. für $C_9H_{11}O_2Ag$	Gefunden
Ag	41.70	41.52 pCt.

Das Calciumsalz erhielt ich durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat. Nach dem Filtriren und Einengen der Lösung schied sich das Salz in Form von etwas gelblich gefärbten Krystallen aus. Es ist in heissem Wasser leicht löslich.

0.4634 g des Salzes verloren bei 125° getrocknet 0.0452 g Wasser, entsprechend 9.75 pCt.

	Ber. für $(C_9H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	9.52	9.75 pCt.

0.4182 g des wasserfreien Salzes gaben 0.171 g Calciumsulfat entsprechend 12.03 pCt. Calcium.

	Ber. für $(C_9H_{11}O_2)_2Ca$	Gefunden
Ca	11.70	12.03 pCt.

Das Baryumsalz erhielt ich auf dieselbe Weise wie das Calciumsalz, durch Kochen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat. Die Krystalle dieses Salzes sind in heissem Wasser leicht löslich.

0.4543 g des Salzes verloren bei 125° getrocknet 0.033 g Wasser, entsprechend 7.26 pCt.

	Ber. für $(C_9H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	7.58	7.26 pCt.

0.4213 g des wasserfreien Salzes gaben 0.2258 g Baryumsulfat entsprechend 0.13277 g Baryum.

	Ber. für $(C_9H_{11}O_2)_2Ba$	Gefunden
Ba	31.21	31.51 pCt.

Der Methyläther wurde aus dem Silbersalze mit Jodmethyl als ein wohlriechendes Oel erhalten, welches nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte.

Lässt man Brom auf die ätherische Lösung der Säure einwirken, so entweicht viel Bromwasserstoff und nach dem Verdunsten des Aethers resultiren Krystalle einer wahrscheinlich bromirten Säure.

Mit Natriumamalgam lässt sich die Säure nicht reduciren.

Abspaltung von Kohlensäure aus der Säure.

Destillirt man das Kalksalz der Säure mit der zehnfachen Menge Natronkalk, so geht zuerst Wasser und nachher ein gelbgefärbtes Oel, welches auf dem Wasser schwimmt, über. Dasselbe wurde mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Es destillirte eine farblose, angenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die zwischen 133—135° siedete und sich an der Luft etwas gelb färbte. Höher siedende Antheile (die sich beim Destilliren theilweise zersetzten) traten nur in geringer Menge auf. Das Oel vom Siedepunkt 133—135° erwies sich als ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_8H_{12}. Derselbe absorbirt allmählich Sauerstoff aus der Luft, wird dann dickflüssig und polymerisirt sich. Seine Analysen haben in Folge dieses Umstandes keine absolut scharfen Zahlen ergeben; je länger er aufbewahrt wird, desto mehr Sauerstoff nimmt er auf, und deshalb ergaben seine späteren Analysen ein immer wachsendes Deficit an Kohlenstoff und Wasserstoff.

I. 2 Tage nach der Darstellung: 0.1866 g Substanz gaben 0.595 g Kohlensäure und 0.1812 g Wasser.

II. 6 Tage nach der Darstellung: 0.1476 g Substanz gaben 0.4516 g Kohlensäure und 0.1444 g Wasser.

III. 7 Tage nach der Darstellung: 0.14 g Substanz gaben 0.4272 g Kohlensäure und 0.1248 g Wasser.

	Berechnet für C_8H_{12}	Gefunden		
C	88.88	86.98	83.40	83.21 pCt.
H	11.11	10.77	10.87	9.90 »

Um den Kohlenwasserstoff möglichst sauerstofffrei zu analysiren, habe ich eine Portion desselben mit metallischem Natrium eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, abdestillirt und nach 2 Stunden analysirt.

0.1158 g Substanz gaben 0.374 g Kohlensäure und 0.119 g Wasser.

	Berechnet für C_8H_{12}	Gefunden
C	88.88	88.08 pCt.
H	11.11	11.40 »
	100.00	99.48

Ich halte die Formel des Körpers hierdurch für festgestellt. Er entsteht nach der Gleichung: $C_9H_{12}O_2 = CO_2 + C_8H_{12}$.

Bei Einwirkung von Brom und Salzsäuregas verharzt der Kohlenwasserstoff.

Sonach erhielt ich beim Schmelzen von Sulfocamphylsäure mit Kali eine, dem Kachler'schen Körper gleich zusammengesetzte Substanz, die eine ausgesprochene Säure ist und sich in jeder Beziehung

anders verhielt. Ich habe mich bemüht, ganz nach Kachler's Angaben zu arbeiten, bin aber trotzdem seiner Substanz nicht begegnet. Offenbar bilden sich also die 2 Isomeren unter Bedingungen, die einander sehr ähnlich sind. — Die Versuche, den Kachler'schen Körper zu gewinnen, sollen fortgesetzt werden.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

609. Erich Braun: Zur Kenntniss der Sulfurane.

(Eingegangen am 1. November.)

Vor einiger Zeit haben W. Mannsfeld und V. Meyer gezeigt, dass man durch Addition von Jodmethyl an das Diäthylendisulfid und Destillation des erhaltenen Products mit Silberoxyd oder Natronlauge ein flüchtiges Oel von der Formel des methylirten Diäthylendisulfids erhält. Dasselbe entsteht nach der Gleichung:

$$C_2H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{\underset{J\ \ CH_3}{S}}>C_2H_4 = HJ + C_4H_7S_2(CH_3)$$

Entsprechende homologe Körper lassen sich durch Behandlung des Sulfids mit andern alkylirten Jodiden erhalten und sind von R. Demuth und V. Meyer, die sie eingehender untersucht haben, »Sulfurane« genannt worden.

Bevor durch die neuerdings beendete Untersuchung der zuletzt genannten Forscher die Constitution der Sulfurane aufgeklärt worden war, bestand die nächstliegende Vermuthung über deren Constitution in der Annahme, dass sie wirkliche Homologe des Diäthylendisulfids seien. Wäre diese die richtige, und hätte sonach z. B. das Methylsulfuran die Formel:

$$C_2H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{S}>C_2H_3 . CH_3 ,$$

so erschien es möglich, durch mehrfache Wiederholung derselben Reaction — Anlagerung von Jodmethyl und darauf folgende Abspaltung von Jodwasserstoff — die Methylgruppe noch mehrmals in das Molekül des Diäthylendisulfids einzuführen. Ich habe, auf Veranlassung von Herrn Professor V. Meyer, schon vor längerer Zeit es unternommen, diese Vermuthung experimentell zu prüfen. Der Versuch hat ein anderes als das erwartete Resultat ergeben, was jetzt freilich in keiner Weise mehr überraschen kann, nachdem durch die oben

citirte Arbeit von Demuth und V. Meyer gezeigt ist, dass die Sulfurane eine andere Structur haben, und dass z. B. dem Methylsulfuran die Constitutionsformel:

$$C_2H_4 < \begin{matrix} S\,.\,CH_3 \\ S\,.\,CH:CH_2 \end{matrix}$$

zukommt.

Die mir gestellte Aufgabe sollte aus Gründen der technischen Zweckmässigkeit zunächst in der Aethylreihe gelöst werden. Es musste also das schon von Demuth und V. Meyer dargestellte, aber von ihnen nicht analysirte

Aethylsulfuran

zum Ausgangspunkt gewählt worden. Ich fand die Eigenschaften desselben in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Demuth und V. Meyer und erhielt bei der Analyse folgendes Resultat:

0.2094 g gaben 0.6681 g Bariumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	43.24	43.79 pCt.

Die Formel $C_2H_4 < \begin{matrix} S\,.\,C_2H_5 \\ S\,.\,C_2H_3 \end{matrix}$ findet also ihre Bestätigung.

Das Aethylsulfuran verbindet sich nur schwierig und langsam mit Jodalkylen. Nach vielstündigem Erhitzen mit überschüssigem Jodäthyl in geschlossenem Rohr bei 100^0 war stets noch ein erheblicher Theil in Wasser unlöslicher schwefelhaltiger Oele vorhanden. Aus dem wässrigen Auszuge schieden sich nach dem Einengen beim Stehen über Schwefelsäure allmählig gut ausgebildete Krystalle aus, die nach dem Abpressen fast farblos waren. Die Analyse derselben ergab:

0.0840 g gaben 0.0803 g Jodsilber entsprechend 51.66 pCt. Jod.

Bei einer Wiederholung des Versuchs wurden bei Analyse des erhaltenen Products dieselben Werthe erhalten. Diese Zahl beweist aber, dass die Reaction durchaus anders, als in dem erwarteten Sinne verlaufen war. Eine einfache Addition von Jodäthyl hatte nicht stattgefunden, sondern das erhaltene Product war nichts anderes als Triäthylsulfinjodür, oder [was ja die Analyse nicht zu entscheiden vermag] das um 2 Wasserstoffatome ärmere Diäthyl-Vinylsulfanjodür.

	Berechnet für $S(C_2H_5)_3J$	Berechnet für $S(C_2H_5)_2(C_2H_3)J$	Gefunden
J	51.62	52.04	51.66 pCt.

Die Reaction hat hiernach im Wesentlichen folgenden Verlauf genommen:

Das Jodäthyl wirkt zunächst spaltend auf das Sulfuran, indem Diäthylendisulfid rückgebildet wird:

$$\boxed{C_2H_4} < \begin{matrix} \boxed{S}\,.\,C_2H_5 \\ S\,.\,C_2H_3 \end{matrix} + JC_2H_5 = C_2H_4S + S(C_2H_3)(C_2H_5)_2J. \quad (I)$$

Der Körper C_2H_4S ist aber, wie bekannt, als solcher nicht beständig, sondern verdoppelt sich sogleich zu Diäthylendisulfid; von diesem wurden in der That erhebliche Mengen in der Reaction gebildet.

Unterwirft man nämlich die in Wasser unlöslichen Bestandtheile der fractionirten Destillation, so kann man aus denselben leicht das Disulfid in schönen Krystallen isoliren, die durch Beobachtung des Schmelzpunkts, Siedepunkts und aller charakteristischen Reactionen sicher identificirt wurden. Ob nun die wasserlöslichen Krystalle das in der Gleichung I angenommene Jodid sind, oder ob, unter Verdrängung von Vinyl durch Aethyl, noch die folgende Reaction (Gleichung II) hinzutritt see errata, p. 3165

$$S(C_2H_5)_2(C_2H_3)J + JC_2H_5 \quad C_2H_3J\,S(C_2H_5)_3J,$$

lässt sich nicht sicher entscheiden. Ich halte aber die letztere Annahme für keineswegs unwahrscheinlich, einerseits in Rücksicht auf bestehende Analogien (man denke an die vergeblichen Versuche zur Synthese benzylhaltiger Sulfinjodüre, bei welchen stets Tri-Alkyl-Sulfinjodide der aliphatischen Reihe erhalten werden), andererseits weil irgend ein erheblicher Unterschied zwischen den Eigenschaften des von mir erhaltenen und analysirten Jodids und denen des Triäthylsulfinjodürs nicht zu beobachten war. Auch die schön krystallisirten Quecksilberdoppelchloride, welche aus den Jodiden durch Fällen mit Sublimatlösungen erhalten werden, sind einander ähnlich und schmelzen fast gleich, nämlich, wenn aus Diäthylendisulfid gewonnen, bei 173 bis 174°, aus gewöhnlichem Triäthylsulfinjodür dargestellt, bei 171 bis 172°. Als erheblich kann ich diesen geringfügigen Unterschied nicht ansehen.

Nach diesem unerwarteten Ergebniss war es interessant, zu erfahren, wie sich der dem Aethylsulfuran so ähnlich constituirte und nur um 2 Wasserstoffatome reichere Diäthyläther des Aethylenmercaptans, die Verbindung:

$$C_2H_4<^{S\,.\,C_2H_5}_{S\,.\,C_2H_5},$$

gegen Jodäthyl verhalten werde.

Dieser Aether, der jüngst von Demuth und V. Meyer erneuerter Untersuchung unterworfen worden ist, verbindet sich beim andauernden Erhitzen im Wasserbade mit Jodäthyl. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser ausgeschüttelt und aus der wässrigen Lösung, ganz wie oben beschrieben, durch Eindampfen gewonnen. Die erhaltenen Krystalle bestanden aus Triäthylsulfinjodür, dessen Analyse ergab:

0.1434 g gaben 0, 1359 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	51.62	51.18 pCt.

Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_2H_4<^{S\,.\,C_2H_5}_{S\,.\,C_2H_5} + JC_2H_5 = C_2H_4S + S(C_2H_5)_3J.$$

An Stelle des hypothetischen C_2H_4S wird natürlich auch hier das beständige Disulfid $C_2H_4 . S_2 . C_2H_4$ erhalten.

Es ist eine auffallende Thatsache, welche aus diesen Versuchen hervorgeht, dass die vom Thioäthylenglykol derividirenden Alkylsulfide, die dem Typus

$$C_2H_4<^{S\,.\,R}_{S\,.\,R^I}$$

entsprechen, nicht, wie die Schwefelalkyle der Formel R . S . R, einfach in Sulfinjodüre verwandelt werden, sondern dass sie, unter Abspaltung von Diäthylendisulfid, in die bekannten Sulfinjodüre mit ausschliesslich einwerthigen Alkoholradicalen verwandelt werden.

Wenn auch ein Grund für diese Verschiedenheit mit Bestimmtheit nicht angegeben werden kann, so wird man doch wohl kaum fehl gehen, wenn man die Vermuthung äussert, dass die Ursache in der ausserordentlichen Beständigkeit des Diäthylendisulfids, welches sich dabei sbspaltet, zu suchen ist.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

610. Victor Meyer: Weitere Beobachtungen über die Haltbarkeit antiseptischer Sublimatlösungen.

(Eingegangen am 1. November.)

Vor einiger Zeit machte ich in diesen Berichten XX, 1725 über Versuche Mittheilung, die ich angestellt habe, um über die Conservirung antiseptischer Sublimatlösungen mittelst Kochsalzes, welche von Angerer empfohlen worden ist, aus eigener Anschauung ein Urtheil zu gewinnen. Veranlasst waren meine Versuche durch die hohe Wichtigkeit, welche der Frage von Seiten hervorragender chirurgischer Autoritäten beigelegt wurde und welche ihr ohne Zweifel, vor Allem für die Kriegschirurgie, in erheblichem Maasse aber auch für die Praxis der Spitäler, zukommt.

Meine Versuche hatten ergeben, bezw. bestätigt, dass Sublimatlösungen in destillirtem Wasser sich sowohl in offenen wie verschlossenen Gefässen sehr lange unverändert halten, während solche Lösungen, die mit Brunnenwasser (dem sehr harten Wasser der

städtischen Wasserleitung in Göttingen) hergestellt waren, sich bald unter Abscheidung weisser pulvriger oder auch schwarzer krystallinischer Niederschläge zersetzten.

Waren die Gefässe hermetisch verschlossen, so war die Zersetzung eine geringe, langsam fortschreitende, welche durch Zusatz von Kochsalz nachweisbar, aber in sehr geringem Grade verlangsamt werden konnte. In offenen oder fest mit Filtrirpapier verbundenen Gefässen zersetzte sich die Lösung rasch und in sehr bedeutendem Maasse, so dass, bei genügend langem Stehen, der grösste Theil des Quecksilbers, ja mit der Zeit vielleicht sämmtliches, unlöslich niedergeschlagen wird. Diese Zersetzung bleibt noch immer eine erhebliche, wenn Kochsalz zugesetzt wird, aber sie tritt dann doch in viel geringerem Umfange ein, als ohne die Mittel; aufgehoben werden konnte sie — bei Anwendung offener oder mit Filtrirpapier fest verbundener Gefässe — in keinem Falle, selbst als die zugesetzte Kochsalzmenge auf das 2-, 3- und 4fache der von Angerer empfohlenen erhöht wurde.

Im Laufe dieser Versuche, bei welchen ich Monate lang fast täglich eine grosse Anzahl von verschieden präparirten Sublimatproben zu beobachten Gelegenheit hatte, drängte sich mir die Ueberzeugung auf, dass der Zusatz von Kochsalz, wenn auch ohne Frage von einem gewissen Einflusse, doch eine bei weitem geringere Wirkung auf die Haltbarkeit der Lösungen ausübte, als die Art der Aufbewahrung. Guter, luftdichter Verschluss wirkte in viel höherem Maasse conservirend als der Zusatz selbst grosser Mengen von Kochsalz; auffallen musste mir ferner die von vornherein nicht zu erwartende Thatsache, dass der Staub der Luft bei der Zersetzung der Lösung keine sehr erhebliche Rolle spielt; denn sonst hätte die Zersetzung in den Gefässen, welche mit Filtrirpapier verschlossen waren, nicht in so beträchtlichem Maasse eintreten können. Die Gefässe waren Erlenmeyer'sche Kolben, deren Hals mit Filtrirpapier verbunden war, welches mittelst Drahtligaturen fest an die Hälse der Kolben angeschlossen war. Alle diese Beobachtungen führten mich auf den Gedanken, auch die Wirkung des Lichts auf die Lösung zu untersuchen. Ich hatte bisher die Kolben vor dem directen Sonnenlichte geschützt, da die Versuche in einem nach Norden gelegenen Zimmer angestellt wurden. Aber dem diffusen Tageslichte waren dieselben ausgesetzt gewesen. Nunmehr stellte ich eine neue Versuchsreihe an, bei welcher gleich zusammengesetzte Lösungen einerseits dem diffusen Tageslichte ausgesetzt, andererseits im Dunkeln aufbewahrt waren. Das Ergebniss dieser Versuche war, dass $^1/_{10}$procentige Auflösungen von Sublimat in Göttinger Leitungswasser, wenn sie ohne jeden Kochsalzzusatz in gut mit eingeriebenen Glasstöpseln verschlossenen

Flaschen und im **Dunkeln** aufbewahrt werden, selbst im Laufe von 2 Monaten keinen Niederschlag abscheiden und nicht die geringste Zersetzung erkennen lassen.

Ich übergehe die Einzelheiten dieser Beobachtungsreihen, da sie gegenüber dem mitgetheilten Endresultate kein Interesse beanspruchen. Ich habe selbstverständlich auch bei dieser Versuchsreihe Kochsalzzusätze von verschiedener Grösse gemacht, allein dieselben hatten auf das Ergebniss natürlich keinen Einfluss, da schon ohne jeden Kochsalzzusatz die Zersetzung völlig ausblieb.

Die bei den Parallelversuchen hergestellten, ganz gleich zusammengesetzten und am gleichen Tage angesetzten Sublimatlösungen wurden wiederum, und zwar im gleichen Zimmer wie die Dunkelflaschen, hermetisch verschlossen, dem diffusen Tageslichte ausgesetzt und zeigten, wie nicht anders zu erwarten, Zersetzung etwa in demselben Umfange wie bei meinen früheren Versuchen angegeben. Wiederum schieden sich aus ihnen die weissflockigen neben den schwarzen krystallinischen Niederschlägen der Quecksilberoxychloride aus, während die im Dunkeln aufbewahrten Flaschen klar blieben.

Ich füge noch hinzu, dass das Aufbewahren im Dunkeln nicht einmal mit minutiösester Sorgfalt geschah. Gut verschlossene Gefässe [Standflaschen mit eingeriebenen Stöpseln] standen in einem zugeschlossenen hölzernen Schranke, dessen Schlüsselloch mit einem Streifen gummirten Papieres zugeklebt war. Sie wurden aber oftmals einige Sekunden beleuchtet, da ich bei den sehr häufigen Beobachtungen ihres Inhalts sie aus dem Schranke nahm und bei ungehindertem Zutritte des diffusen Tageslichtes kurze Zeit betrachtete. Auch befanden sie sich in einem gewöhnlichen Schranke, dessen Wände weder geschwärzt, noch auf etwa vorhandene Fugen u. s. w. besonders untersucht waren.

Nachdem die Lösungen, wie gesagt, länger als 2 Monate unzersetzt aufbewahrt und beobachtet worden waren, habe ich dieselben noch während der Herbstferien-Monate ohne weitere Beobachtung im Dunkeln stehen gelassen. Ich habe jetzt, nachdem sie nunmehr über 5 Monate gestanden, geringfügige Trübungen in ihnen gefunden, die aber immer noch viel unbedeutender sind, als sie beim Aufbewahren in diffusem Tageslichte, selbst bei Zusatz von sehr grossen Kochsalzmengen, ausfallen. Ich lasse es dahingestellt, ob diese, erst nach mehr als zwei Monaten beginnende Zersetzung etwa eine Folge der erwähnten zeitweisen Beleuchtung ist, und halte es für möglich, dass die Lösungen, wenn sie in absoluter Dunkelheit aufbewahrt und niemals aus ihr genommen worden wären, überhaupt niemals Zersetzung erleiden würden. Indessen von irgend welchem praktischen Interesse ist diese Frage nicht. Für den Arzt genügt es vollkommen, dass die Lösungen sich volle 2 Monate absolut unzersetzt halten,

ja selbst ein so langer Zeitraum kommt für die Praxis nicht in Betracht. Nach den mir von ärztlicher Seite gemachten Mittheilungen erfordert das Bedürfniss der Spitäler ein Aufbewahren der Lösung von höchstens 2—3 Wochen. Ebenso ist es, vom praktisch-medicinischen Gesichtspunkte, ohne Belang, ob eine noch sorgfältigere Verdunkelung die Zersetzung für alle Zeit aufhebt. Denn der Arzt muss die Gefässe, ebenso wie ich es bei meinen Beobachtungen that, von Zeit zu Zeit vor dem Gebrauche dem Tageslichte aussetzen, und ein absoluter Ausschluss des Lichtes ist daher in der Praxis unmöglich. Die Bedingungen meiner Versuche dürften aber gerade dasjenige Maass von Schutz gegen Licht und Luft bieten, welches den Lösungen auch in der Spitalpraxis ohne alle Schwierigkeit geboten werden kann.

Obwohl der Arzt für seine Lösungen natürlich, wenn ihm kein destillirtes Wasser zu Gebote steht, immer ein möglichst gutes Brunnen- oder Leitungswasser wählen wird, so habe ich doch zu meiner Belehrung noch einige Dunkelversuche mit dem in meiner ersten Abhandlung besprochenen filtrirten Teichwasser und dem Wasser aus einem notorisch schlechten Brunnen, das reich an organischen Substanzen ist, angestellt. Diese Wasser, die ich ebenfalls zur Herstellung $^1/_{10}$ procentiger Sublimatlösungen verwandte und mit welchen ich, unter Zusatz variirender Mengen Kochsalz, zahlreiche Beobachtungen angestellt hatte, zeigten damals eine massenhafte Ausscheidung unlöslicher Niederschläge. In gut verschlossenen Gefässen und im **Dunkeln** aufbewahrt, erzeugten dagegen auch die mit ihnen hergestellten Sublimatlösungen [ohne Kochsalzzusatz] nach 2monatlichem Stehen nur ganz geringfügige, unwägbare Trübungen; immerhin blieb ihre Haltbarkeit hinter derjenigen der Lösungen, die mit Leitungswasser hergestellt waren, ein wenig zurück.

Mit anderem als dem Wasser der Göttinger Leitung habe ich nicht gearbeitet, abgesehen von den Versuchen mit den beiden, als hygienisch schlecht bekannten Wässern. Von Interesse wäre es immerhin, auch Trinkwasser von anderen Härtegraden zu prüfen; doch sind die Versuche mit Göttinger Wasser — wie ich glaube — in besonderem Maasse beweisend, da das Göttinger Wasser durch eine ungewöhnlich bedeutende Härte ausgezeichnet ist.

Wenn sich, wie kaum zu bezweifeln, das am Göttinger Leitungswasser Beobachtete auch an andern Trinkwassern bestätigt, so wird, wie ich glaube, in Zukunft da, wo destillirtes Wasser nicht zugäng-

lich ist, ohne Bedenken Brunnenwasser zur Herstellung antiseptischer Sublimatlösungen angewandt werden dürfen, welche ohne jeden Zusatz von Kochsalz oder andern conservirenden Mitteln während einiger Monate unverändert bleiben, wenn sie in gut verschlossenen Gefässen und bei möglichst vollständigem Abschlusse des Lichts aufbewahrt werden.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

---

611. W. Müller-Erzbach: Die Dissociation des Bleiacetats und des unterschwefligsauren Natrons.

(Eingegangen am 29. October.)

Nach der barometrischen Bestimmungsmethode hat Lescoeur [1]) bei 20° am schwefelsauren Natron einen Dampfdruck von 13.9 mm, am kohlensauren Natron von 12.1 mm gemessen, während von mir in einer früheren Arbeit [2]) aus den Verdampfungsverlusten für dieselbe Temperatur 0.78—0.81 als die relative Spannung oder 13.6—14.1 mm als die absolute Spannung des schwefelsauren Natrons abgeleitet war. Für kohlensaures Natron hatte ich zwischen den Temperaturgrenzen von 17.5°—20° die relative Spannung 0.67 oder die absolute von 11.6 mm erhalten, so dass für diese Salze nach beiden Methoden gleiche Spannungswerthe gefunden sind. Zinksulfat, Kupfersulfat und Magnesiumsulfat zeigten dagegen bei der durch Frowein [3]) ausgeführten barometrischen Messung höhere Werthe als die von mir beobachteten. Die Ursache solcher Abweichungen erkläre ich mir hauptsächlich dadurch, dass viele Salze überschüssig vorhandenen Wasserdampf nur unvollständig aufnehmen [4]) und deshalb bei der barometrischen Bestimmung zu kleine Werthe ergeben. Die von mir gefundenen Spannungen bleiben bis zur völligen Zerlegung der Verbindungen constant, und nur die letzten Reste des verdunstenden Wassers zeigen natürlich zu kleine und unbrauchbare Werthe für die relative Spannung an, weil es an Wasser fehlt, und auch vorher nehmen dieselben bei grösseren Mengen der zerlegten Salze etwas ab, weil die Entfernung der das Wasser abgebenden Schicht von der Oeffnung der Versuchsröhre grösser wird. Da es

---

[1]) Compt. rend. 103, 1260

[2]) Wiedemann's Annalen XXIII, 618.

[3]) Zeitschr. für physiolog. Chem. I, 5.

[4]) Wiedemann's Annalen XXXII, 323.

nun Salze giebt, für welche nach beiden Methoden gleich grosse Spannungen gefunden sind, und da die gleiche Uebereinstimmung bei der Schwefelsäure wie bei der gesättigten Kochsalzlösung nachgewiesen ist, so beruhen die bei anderen Salzen beobachteten Abweichungen nur darauf, dass die Eigenschaften der untersuchten Stoffe der Anwendung beider Methoden nicht im gleichen Maasse günstig oder hinderlich sind. Fehler entstehen bei dem barometrischen Verfahren durch die Beobachtung bei fallender Temperatur, welche zu grosse Werthe ergiebt, und auch nach meiner Methode erhält man dadurch ähnliche aber geringere Abweichungen, während eine zu schnelle Steigerung der Temperatur nach beiden Methoden auf zu kleine Werthe führt. Bis zu welchem Grade übereinstimmende Resultate nach meiner Beobachtungsweise durch möglichst unverändert gehaltene Temperatur erzielt werden können, habe ich bisher noch nicht erprobt. Die bis jetzt vorliegenden zeigen grössere und theilweise bedeutend grössere Gleichmässigkeit als die durch barometrische Messung gefundenen Reihen, jede für sich betrachtet, nur die von Frowein angegebenen Zahlen machen eine Ausnahme und enthalten geringere Abweichungen als die meinigen. Welche Bestimmungsart und ob eine allgemein die genausten Resultate zulässt, ist demnach bis jetzt nicht zu entscheiden, auf alle Fälle ist aber zur Ermittlung des Unterschiedes in der Anziehung verschiedener Wassermoleküle die Bestimmung der relativen Verdunstung hinreichend genau. Wenn man freilich den an einzelnen Salzen wie am Kupfervitriol von mir gemachten Beobachtungen entgegen die ausdrücklich von mir ausgeschlossenen Anfangsspannungen[1]) mit den späteren vergleicht und nicht erst einen constanten Dampfdruck abwartet, so findet man natürlich unter sich verschiedene Werthe, hat aber damit meine Behauptungen nicht widerlegt, sondern nur die Richtigkeit meiner Beobachtungen und Angaben bestätigt. Als ein Beispiel dafür, in welchem Maasse in verschiedenen Versuchsreihen und in verschiedenen Phasen der Zersetzung die Spannungen nach meiner Bestimmungsart, also unter der Voraussetzung einer einfachen Abhängigkeit der Diffusionsconstante von dem Dampfdruck, sich veränderlich erweisen, mögen die folgenden Werthe dienen, welche ich mit einer Versuchsröhre von 77 mm Länge, $6^1/_2$ mm Durchmesser und einer kugelförmigen Erweiterung von 18 mm am Magnesiumsulfat beobachtete. Aus einer früheren Reihe[2]) hatte ich bei bedeutend abweichenden Dimensionen der Versuchsröhre 0.30 bei 18^0 als Mittelwerth abgeleitet. Neuerdings erhielt ich nun für die Verbindung $MgSO_4 + 6$ bis $7 H_2O$ bei höherer Temperatur die jenem entsprechenden Werthe:

---

[1]) Wiedemann's Annalen XXXII, 331.

[2]) Wiedemann's Annalen XXVI, 412.

0.50	bei 31.1°	(nach Frowein bei 31° 0.56—0.57.)
0.38	» 22.6°	
0.40	» 23.4°	(nach G. Wiedemann bei 24.3° 0.79, nach Frowein 0.50 und 0.49 bei 25.8°.)
0.41	» 25.0°	
0.416	» 25.1°	

Dann wurde die Versuchsröhre zugekorkt, 34 Tage lang bei einer durchschnittlichen Temperatur von 20° sich selbst überlassen und ergab, nachher von neuem über Schwefelsäure gebracht, die Werthe:

0.31	bei 17.5°
0.31	» 17.8°
0.475	» 29.6°

Dabei sind alle Beobachtungen ohne Ausnahme und zwar in unveränderter Reihenfolge angeführt. Nachdem der letzte Rest des siebenten Wassermoleküls verdunstet war, erhielt ich in den folgenden 29 Tagen bei einer durchschnittlichen Temperatur von 21.4° die relative Spannung 0.025 und dann in 11 Tagen 0.022, so dass das auch früher von mir behauptete verschiedene Verhalten des siebenten und der sechs übrigen Wassermoleküle auf das deutlichste sich zu erkennen giebt.

Von dem neu untersuchten Bleiacetat, $PbC_4H_6O_4 + 3H_2O_3$, habe ich für eine erste Versuchsreihe A etwas grössere Krystalle des gewöhnlichen käuflichen Salzes in Pulverform und für eine zweite Reihe B kleinere Krystalle des möglichst gereinigten Salzes verwandt. Die Constante für die chemische Verwandtschaft habe ich wie früher[1]) durch $t_1 - t_2$ ausgedrückt.

Versuchsreihe A.

Gewicht der angewandten Substanz	Versuchs-temperatur t_1	Relative Spannung	Der Spannung des gebundenen Wassers entsprechende Temperatur t_2	$t_1 - t_2$
0.396 g	12.5°	0.27	— 6.1°	18.6
	15.8°	0.32	— 0.9°	16.7
	17.8°	0.36	+ 2.4°	15.4
	17.6°	0.34	1.5°	16.1
0.5332 g	20.9°	0.37	5.6°	15.3
	21.8°	0.38	6.8°	15.0
	21.3°	0.38	6.3°	15.0
	18.7°	0.35	2.8°	15.9
	18.3°	0.34	2.1°	16.2
	30.1°	0.47	17.5°	12.6

[1]) Wiedemann's Annalen XXVIII, 688.

Im ersten Falle wurden 57 mg Wasser statt der nach der Zusammensetzungsformel berechneten 56 mg gefunden, im zweiten 77 statt 76 mg. Bei einem Reste von 0.9 H_2O im ersten und von etwas weniger im zweiten Falle fiel der Dampfdruck sehr schnell und wurde minimal, als der Rückstand an Krystallwasser noch fast 1/2 Molekül ausmachte. Das soweit entwässerte Salz wurde dann an feuchte Luft gebracht, wo bald die Verbindung mit drei Molekülen Wasser wieder hergestellt war. Von neuem einer durch Schwefelsäure trocken gehaltenen Atmosphäre ausgesetzt, zeigte es ausnahmslos höhere und zugleich weniger constante Spannungswerthe, nämlich:

0.485	bei	21.5°	0.38	bei	20.9°
0.475	»	20.4°	0.43	»	21.4°
0.45	»	14.9°	0.09	»	24.3°
0.43	»	15.1°	—		—
0.43	»	18.6°	—		—

Es blieb ein Rest von 0.32 H_2O mit minimaler Spannung zurück.

Versuchsreihe B.

Verdunstetes Wasser	Versuchs-temperatur t_1	Relative Spannung	Der Spannung des gebundenen Wassers entsprechende Temperatur t_2	$t_1 - t_2$
2.7 bis 2.5 H_2O	21.4°	0.38	6.5°	14.9
2.5 » 1.9 »	21.0°	0.39	6.4°	14.6
1.9 » 1.7 »	21.5°	0.39	6.8°	14.7
1.7 » 1.4 »	20.4°	0.36	4.7°	15.7
1.4 » 1.3 »	14.9°	0.34	−0.9°	15.8
1.3 » 1.1 »	15.1°	0.32	−1.8°	16.9
1.1 » 0.9 »	18.6°	0.36	+3.1°	15.5
0.9 » 0.6 »	20.9°	0.37	5.6°	15.3
0.6 » 0.4 »	21.4°	0.37	6.1°	15.3
0.4 » 0.17 »	24.3°	0.35	—	—
0.17 » 0.0 »	24.6°	0.09	—	—

Für diese Reihe waren 0.395 g Bleiacetat verwandt. Da nach derselben die ganze Menge des Krystallwassers mit gleicher Spannung verdunstete, so hat man alle drei Moleküle als gleichartig gebunden anzusehen, und sie sind in der Zusammensetzung des Salzes nicht zu unterscheiden. Weshalb die anderen Krystallpulver der Reihe A bei übrigens gleicher Spannung während der Abscheidung des letzten

Wassermoleküls derartig zerfallen, dass der Dampfdruck ein minimaler wird, ist nicht aufgeklärt. Da aber eine solche Veränderung nicht unbedingt mit dem Austreten jenes letzten Wassermoleküls sich verbunden zeigt, so ist eine abweichende Stellung desselben nicht bestimmt erwiesen und deshalb auch in der Constitutionsformel nicht auszudrücken. Dass das Zurückbleiben des Wassers auf der hygroskopischen Wirkung des entwässerten Salzes beruhe, wie man beim Zinksulfat annehmen wollte[1]), verliert beim Bleiacetat schon dadurch jede Wahrscheinlichkeit, dass das Salz in einem Falle alles Wasser verdunsten lässt. Wegen dieser vollständigen Abscheidung des Wassers halte ich die Spannungswerthe der Versuchsreihe B für die normalen, doch sind sie, wie bemerkt von denen der Reihe A kaum zu unterscheiden. Auffallend ist die ungewöhnlich starke Zunahme der relativen Spannung oder die Abnahme von $t_1 - t_2$ mit steigender Temperatur.

Das unterschwefligsaure Natron, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, zeigte in einer ersten Versuchsreihe die folgenden Spannungswerthe:

Verdunstetes Wasser	Versuchs-temperatur t_1	Relative Spannung	Der Spannung des gebundenen Wassers entsprechende Temperatur t_2	$t_1 - t_2$
$Na_2S_2O_3$				
+ 4.9 bis 4.6 H_2O	29.1°	0.33	11.4°	17.7
+ 4.6 » 4.0 »	30.1°	0.33	12.2°	17.9
+ 4.0 » 3.3 »	32.9°	0.36	15.8°	17.1
+ 3.3 » 2.6 »	32.4°	0.36	15.4°	17.0
+ 2.6 » 2.04 »	30.9°	0.34	13.2°	17.7
+ 2.04 » 1.75 »	34.2°	0.17	5.6°	28.6
+ 1.75 » 1.32 »	32.7°	0.22	8.1°	24.6
+ 1.32 » 0.96 »	32.2°	0.20	6.3°	25.9
+ 0.96 » 0.64 »	31.7°	0.18	4.40°	27.3
+ 0.64 » 0.52 »	33.1°	—	—	—
+ 0.52 » 0.52 »	13.9°	neun Tage lang	—	—
+ 0.52 » 0.51 »	38.6°	0.01	—	—
+ 0.51 » 0.48 »	50.8°	0.053	—	—
+ 0.48 » 0.27 »	50.6°	0.057	—	—
+ 0.27 » 0.04 »	52.7°	0.047	—	—

[1]) Wiedemann's Annalen XXXI, 204.

Das Gewicht des untersuchten Salzes betrug 0.3415 g, der ganze Wasserverlust 0.125 g, während derselbe nach der Zusammensetzungsformel sich auf 0.124 g berechnet. Wie ich wiederholt hervorgehoben habe und wie in ähnlicher Weise bei den barometrischen Messungen bemerkt ist, zeigen sich die Spannungen in höherer Temperatur gleichmässiger, doch erhielt ich in einer zweiten Versuchsreihe auch bei niedrigeren Temperaturen im Wesentlichen übereinstimmende Resultate.

Verdunstetes Wasser	Versuchs-temperatur t_1	Relative Spannung	Der Spannung des gebundenen Wassers entsprechende Temperatur t_2	$t_1 - t_2$
4.8 bis 4.7 H_2O	18.3°	0.27	— 0.6°	18.9
4.7 » 4.5 »	18.4°	0.26	— 1.6°	20.0
4.5 » 3.7 »	19.6°	0.27	0°	19.6
3.7 » 3.0 »	21.6°	0.28	+ 2.2°	19.4
3.0 » 2.5 »	18.6°	0.27	— 0.9°	19.5
2.5 » 2.2 »	19.1°	0.27	— 0.5°	19.6
2.0 » 1.97 »	22.1°	0.08	—	—
1.97 » 1.8 »	21.9°	0.11	— 9.7°	31.6
1.8 » 1.6 »	19.8°	0.12	—10.2°	30.0
1.6 » 1.3 »	19.2°	0.10		
1.3 » 1.25 »	15.9°	0.10		
1.25 » 0.8 »	16.2°	0.10		
0.8 » 0.6 »	14.7°	0.08		
0.6 » 0.49 »	Der Dampfdruck nimmt schnell ab und wird unmerklich.			

Um die von der Ausscheidung des Salzes aus wässriger Lösung, also von der Lagerung der Bestandtheile im flüssigen Zustande unabhängige Anziehung des Wassers kennen zu lernen, habe ich noch, ähnlich wie bei anderen Salzen, den bis auf zwei Moleküle entwässerten Rückstand durch den Wasserdampf feuchter Luft in die Verbindung $Na_2S_2O_3 + 4.75\ H_2O$ übergeführt. Bei der Zerlegung derselben bis zu $Na_2S_2O_3 + 2.2\ H_2O$ erhielt ich dann die relativen Spannungen:

0.29 bei 23.8° ($t_1 - t_2 = 19.2$)
0.31 » 23.6° ($t_1 - t_2 = 18.2$)
0.30 » 24.8°
0.31 » 25.9°

Der Rückstand $Na_2S_2O_3 + 0.49\ H_2O$ in der gleichen Weise in $Na_2S_2O_3 + 2\ H_2O$ übergeführt ergab die Werthe:

0.19	bei	14.2°	0.14	bei	15.6°
0.15	»	15.2°	0.14	»	15.2°
0.15	»	15.4°	0.10	»	7.5°
0.13	»	16.1°	0.10	»	5.3°

Dann wurde die Spannung bald minimal, und es blieb wie vorher ein Rest von annähernd $1/2$ H_2O.

Nach beiden Versuchsreihen besitzt die Verbindung $Na_2S_2O_3$ + 3 bis 5 H_2O einen ungleich höheren Dampfdruck als das wasserärmere Salz, und die bedeutende Verminderung desselben zeigt sich genau an der Grenze des zweiten Wassermoleküls. Wie vielfach bei anderen Salzen, erhält auch hier in der zurückbleibenden Verbindung mit geringerem Dampfdruck nach längerer Dissociation das gebundene Wasser eine etwas höhere Spannung, die dann constant bleibt. Sie ist an den angegebenen Zahlen, welche wie beim Bleiacetat die Ergebnisse sämmtlicher Versuche ohne Ausnahme oder Auswahl darstellen, leicht zu verfolgen. Das dritte, vierte und fünfte Wassermolekül zeigen bei der aus dem Wasserdampf der Luft gebildeten Verbindung fast genau dieselbe Spannung wie im gewöhnlichen Salze, für die beiden ersten Moleküle dagegen ist der Dampfdruck des gewöhnlichen Salzes etwas geringer. Es ist demnach zu erwarten, dass bei dem unterschwefligsauren Natron mit 3 bis 5 Molekülen Wasser die barometrische Methode von den meinigen nur wenig abweichende Resultate liefern würde, während bei der Verbindung $Na_2S_2O_3$ + 1 bis 2 H_2O wie beim Bleiacetat für alle barometrischen Bestimmungen bei fallender Temperatur sich höhere Werthe ergeben müssen.

Während der Verdunstung des letzten Wassermoleküls wird regelmässig mit dem Austreten des Restes der ersten Hälfte desselben der Dampfdruck für gewöhnliche Lufttemperatur minimal. Nachdem der Rückstand durch Erhitzen bis 71° entwässert war, verband ich ihn durch Aussetzen an feuchte Luft von neuem mit Wasser. Er zeigte dann im Vergleiche zu dem gewöhnlichen Salze zwar etwas höhere Spannungswerthe, aber fast an derselben Grenze wie vorher nahm der Dampfdruck plötzlich ab und war bei 15° unmerklich. In höherer Temperatur zerlegte er sich und zwar wie in der ersten Versuchsreihe mit constanter oder sogar etwas zunehmender Spannung, so dass hier ebenso wenig wie beim Bleiacetat an eine hygroskopische Wirkung des entwässerten Salzes gedacht werden kann, weil dieselbe fortgesetzt abnehmende Spannungen ergeben müsste. Auch die Bildung des Salzes aus dem flüssigen Aggregatzustand kann nach den mitgetheilten Beobachtungen nicht als die Ursache für die ebenso auffällige als regelmässige Verminderung des Dampfdrucks angesehen werden, für welche ich demnach eine befriedigende Erklärung nicht gefunden habe. Erhitzt

man das unterschwefligsaure Natron stärker, so dass es das Krystallwasser schnell abgiebt, ohne jedoch einen weiteren Gewichtsverlust zu erleiden, so wird dadurch eine wesentliche moleculare Veränderung der Salzbestandtheile herbeigeführt. Denn mit dem Wasserdampf feuchter Luft verbunden ergab dasselbe die folgenden Spannungswerthe:

Zusammensetzung	Temperatur	Rel. Spannung
$Na_2S_2O_3$		
+ 4.9 bis 4.5 H_2O	27.3°	0.29
+ 4.5 » 4.1 »	16.3°	0.25
+ 4.1 » 3.9 »	16.1°	0.25
+ 3.9 » 3.4 »	15.8°	0.22
+ 3.4 » 2.7 »	30.6°	0.31
+ 2.7 » 2.0 »	30.1°	0.32
+ 2.0 » 1.8 »	16.6°	0.29
+ 1.8 » 1.7 »	15.8°	0.21
+ 1.7 » 1.1 »	27.2°	0.28
+ 1.1 » 0.4 »	26.9°	0.29
+ 0.4 » 0.18 »	26.4°	0.23

Ein zweiter Versuch lieferte übereinstimmende Resultate, und daher ist in diesem Salze alles Wasser als gleich stark und fast wie in dem gewöhnlichen Salze von der Zusammensetzung $Na_2S_2O_3 + 3$ bis $5\,H_2O$ gebunden anzusehen. In dem gewöhnlichen Salze dagegen sind für das Wasser unbedingt mindestens zwei Grade der Anziehung zu unterscheiden, und es kann dieser Unterschied durch die Formel $\frac{Na_2S_2O_3 + 2\,H_2O}{+ 3\,H_2O}$ ausgedrückt werden.

Das unterschwefligsaure Natron $Na_2S_2O_3 + 2\,H_2O$ vermehrt die Zahl derjenigen Salze, bei welchen der Dampfdruck nicht genau an der Grenze voller Wassermoleküle sich ändert. Nach der gegenwärtigen Ausdehnung meiner Untersuchung gehören dazu ausserdem: Borax, der salpetersaure Kalk $CaN_2O_6 + 3\,H_2O$, salpetersaures Zink, Zinksulfat und Mangansulfat, während deutliche und wesentliche Veränderungen an der Grenze voller Moleküle bei den folgenden Verbindungen beobachtet wurden: unterschwefligsaures Natron $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$, den Sulfaten des Natriums, Magnesiums, Kupfers, Nickels, Kobalts, einer Art von Eisensulfat, dem phosphorsauren und kohlensauren Natron, dem gewöhnlichen salpetersauren Kalk $CaN_2O_6 + 4\,H_2O$, salpetersaurem Strontian, einer Art von Bleiacetat, Manganchlorür, Kobaltchlorür, Chlorcalcium, Chlorbaryum, Bromnatrium, Barymhydroxyd und Strontiumhydroxyd.

612. Paul Toennies: Einwirkung von salpetriger Säure auf Anethol.

(Eingegangen am 20. October.)

Vor mehreren Jahren habe ich einige kurze Notizen veröffentlicht über die Einwirkung von salpetriger Säure und von Nitrosylchlorid auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe[1]), wurde jedoch durch längere Krankheit verhindert, diese Reaction weiter zu verfolgen. Nachdem ich das unterbrochene Studium dieser Verbindungen wieder aufgenommen habe, veranlasst mich die Publikation Wallachs[2]), der die von mir entdeckte Reaction auf das Terpinen ausgedehnt hat, zur Veröffentlichung der bis jetzt gewonnenen Resultate, die in kürzester Zeit an anderem Orte ausführlich beschrieben werden sollen.

Das Additionsproduct von Anethol und salpetriger Säure:

$$C_6H_4<{OCH_3 \atop C_3H_5(N_2O_3)},$$

ist in den früheren Mittheilungen schon beschrieben worden. Dasselbe geht bei vorsichtiger Reduction in eine Basis, das Oxyamidohydroanethol, über von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4<{OCH_3 \atop C_3H_5<{NH_2 \atop OH}},$$

und ich habe daraus schon früher auf die folgende Constitution des Additionsproductes geschlossen:

$$C_6H_4<{OCH_3 \atop C_3H_5<{NO \atop ONO}},$$

weil bei der Reduction die Nitroso- in die Amingruppe, und der Salpetrigsäurerest in die Hydroxylgruppe verwandelt werden. Ich bemerke schon jetzt, dass das Resultat der Reduction das einzig sichere Kriterium der Existenz der Salpetrigsäureäthergruppe bildet, weil sowohl das Additionsproduct von Anethol wie von Styrol mit der grössten Leichtigkeit moleculare Umlagerungen eingeht und daher aus den neu entstandenen Verbindungen nicht immer ein Rückschluss auf die Structur der Ausgangsverbindung gezogen werden kann. Behandelt man die soeben erwähnte Basis mit salpetriger Säure, so entsteht der schön krystallisirende Alkohol, das Dioxyhydroanethol:

$$C_6H_4{\diagup OCH_3 \atop \diagdown \underset{OH}{CH} . \underset{OH}{CH} . CH_3}.$$

---

[1]) Diese Berichte XI, 1511; XII, 169; XII, 1845.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 241, 288.

Es gelang mir sodann, wie weiter unten ausgeführt wird, die relative Stellung der Stickstoffoxyde zu bestimmen und kommt danach dem Additionsproduct die folgende Formel zu:

$$1)\ C_6H_4\begin{array}{l} /OCH_3 \\ -CH\,.\,CH\,.\,CH_3 \\ \ \ NO\ \ \ O \\ \ \ \ \ \ \ \ \ NO \end{array} \quad \text{oder} \quad 2)\ C_6H_4\begin{array}{l} /OCH_3 \\ -C\text{———}CH\,.\,CH_3 \\ \ \ \ddot{N}.OH\ ONO \end{array}$$

Zur Zeit meiner früheren Mittheilungen waren die Isonitrosoverbindungen noch nicht bekannt und ich benutzte deshalb die erstere Formel. Es hat sich jedoch gezeigt, dass in den fraglichen Verbindungen die Isonitrosogruppe vorhanden ist und somit die zweite Formel angenommen werden muss. Uebergiesst man nämlich das Additionsproduct mit Acetylchlorid, so entwickelt sich sofort Salzsäure und es entsteht das Acetat:

$$C_6H_4\begin{array}{l} /OCH_3 \\ -C\,.\,CH\,.\,CH_3 \\ \ \ \| \ \ \ ONO \\ \ NO\,.\,COCH_3 \end{array}$$

Diese Reaction ist charakteristisch für die Isonitrosoverbindungen. Noch mehr dafür spricht die Zersetzung eines weiter unten beschriebenen Derivates durch siedende Salzsäure. Dasselbe liefert dabei fast glatt Anissäurenitril, $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{CN}$, während der Rest der Seitenkette abgespalten wird. Diese von Victor Meyer entdeckte Zersetzung der Isonitrosoverbindungen durch Salzsäure ist ein vollgültiger Beweis sowohl der Existenz wie auch der Stellung der Isonitrosogruppe in der Anetholverbindung.

Ich habe versucht, das oben erwähnte Acetat im luftleeren Raum zu destilliren. Es erleidet dabei Zersetzung. Unter Gasentwicklung spaltet sich Essigsäure ab und es destillirt ein zu prächtigen gelben Nadeln erstarrendes Oel; die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$C_6H_4\begin{array}{l} /OCH_3 \\ -\ddot{C}\,.\,CO\,.\,CH_3. \\ \ \ NOH \end{array}$$

Von siedender Salzsäure wird die neue Verbindung leicht zersetzt. Es spaltet sich Hydroxylamin ab, das nach dem Verdunsten der Destillationsflüssigkeit zuuückbleibt, mit den Salzsäuredämpfen destillirt ein gelbes Oel schwerer als Wasser von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4{<}^{OCH_3}_{CO\,.\,CO\,.\,CH_3}.$$

Dasselbe giebt mit Phenylhydrazin ein prächtig krystallisirendes Condensationsproduct:

$$C_6H_4 < \begin{array}{l} OCH_3 \\ \ddot{C} — \ddot{C} . CH_3 \end{array}$$
$$C_6H_5N_2H \quad N_2HC_6H_5$$

Reducirt man das beschriebene Isonitrosoketon, so entstehen zwei Verbindungen: eine Ketonbase von der Formel

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup OCH_3 \\ — \dot{C}H . CO . CH_3 , \\ \quad NH_2 \end{array}$$

so dann aus dieser Ketonbase durch Abspaltung von Ammoniak das Keton,

$$C_6H_4 < \begin{array}{l} OCH_3 \\ CH_2 . CO . CH_3 . \end{array}$$

Letzteres ist ein Oel von angenehmen Geruch und siedet bei 264^0, mit Phenylhydrazin bildet es ein öliges Condensationsproduct. Gleichfalls liefert die Ketonbasis ein Condensationsproduct mit Phenylhydrazin. Mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetat:

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup OCH_3 \\ — \dot{C}H . CO . CH_3 . \\ \quad NHCO . CH_3 \end{array}$$

Versucht man die Ketonbasis aus ihrer salzsauren Lösung durch Kalilauge abzuscheiden, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, enthält also die wasserlösliche freie Basis, bald aber trübt sie sich, sofort beim Erhitzen, und scheidet eine Condensationsbasis ab die durch Wasserverlust entstanden ist nach der Gleichung:

$$2\, C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup OCH_3 \\ — \dot{C}H . CO . CH_3 \\ \quad NH_2 \end{array} = 2\, H_2O + C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup OCH_3 \\ — \dot{C}H . \ddot{C} . CH_3 \\ \quad \ddot{N} \quad \dot{N} \\ CH_3 . C — CH . C_6H_4 \; OCH_3 \end{array}$$

Die Dampfdichtebestimmung sowie die Analyse des Platinsalzes entsprechen der gegebenen verdoppelten Formel.

Die neue Basis wird weder durch Essigsäureanhydrid noch durch salpetrige Säure verändert, entspricht also den Anforderungen an eine tertiäre Basis. Jodmethyl wirkt jedoch bei 100^0 ein und erzeugt eine monomethylirte Basis deren prächtig krystallisirendes jodwasserstoffsaures Salz die Zusammensetzung zeigt:

$$C_6H_4 < \begin{array}{l} OCH_3 \\ C_3H_4 . \dot{N}_2 : C_3H_3 \end{array} \begin{array}{r} CH_3O \\ \, \end{array} > C_6H_4 .$$
$$CH_3HJ$$

Beim Erhitzen spaltet sich dasselbe wieder glatt in Jodmethyl und in die ursprüngliche Basis; durch Natronlauge wird jedoch die monomethylirte Basis als schön scharlachrothes Pulver gefällt, das mit

Salzsäure und Platinchlorid prächtig krystallisirende Salze bildet. Bekanntlich ist die Bildung methylirter Basen aus tertiären Basen und Jodmethyl schon öfter beobachtet, ich erinnere an die Bildung des Methyllepidons aus dem tertiären Oxylepidin [1]), sowie an die Bildung des Antipyrins aus Phenylmethylpyrazolon [2]).

Die angegebenen Daten mögen genügen um die Constitution des Isonitrosoketons zu beweisen. Dieser schöne Körper entsteht auch in glatter Weise wenn man das Ausgangsproduct mit alkoholischer Kalilauge übergiesst. Unter lebhaftem Aufschäumen entweicht Stickstoffoxydul, auf Zusatz von Wasser erhält man eine klare Lösung aus welcher durch Salzsäure das Isonitrosoketon gefällt wird:

$$1)\quad C_6H_4\begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ -\underset{\displaystyle NOH}{\ddot{C}}\,.\,H\underset{\displaystyle ONO}{\dot{C}}\,.\,CH_3 \end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ -\underset{\displaystyle NOH}{\ddot{C}}\,.\,CO\,.\,CH_3 \end{matrix} + NOH$$

$$\text{und } 2)\quad 2\,NOH = N_2O + H_2O,$$

wie schon aus dieser Bereitungsweise hervorgeht ist dasselbe löslich in Alkalien. Wässrige Kalilauge zersetzt das Additionsproduct in ganz anderer Weise, wie später beschrieben werden soll.

Die moleculare Umlagerung der Salpetrigsäureäthergruppe in Stickoxydul und in die Ketongruppe vollzieht sich auch bei vielen anderen Reactionen. Uebergiesst man das Additionsproduct mit Salzsäure oder mit mässig verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich bei gewöhnlicher Temperatur Stickoxydul und es hinterbleiben Ketonverbindungen, welche mit Phenylhydrazin prächtig krystallisirende Verbindungen bilden. Salzsäure liefert hierbei schliesslich das Keton:

$$C_6H_4<\begin{matrix} CO\,.\,CO\,.\,CH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}\;.$$

Die Umlagerungsfähigkeit des Additionsproductes ist eine so grosse, dass dieselbe schon beim Erhitzen mit Alkohol und mit Wasser eintritt. Im ersteren Falle löst sich das Additionsproduct auf und es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols ein neues krystallinisches Umlagerungsproduct von derselben Zusammensetzung wie das Ausgangsproduct. Dasselbe ist leicht löslich in Alkalien, scheidet man es aus dieser Lösung durch Säuren ab, so verliert es ein Molekül Wasser und geht in eine schön krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_6H_4<\begin{matrix} OCH_3 \\ C - C\,.\,CH_3 \\ \diagdown\!\diagup \\ N_2O_2 \end{matrix}$$

über. Dieselbe entsteht auch direct aus dem Additionsproduct durch

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 236, 104.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 238, 208.

Kochen mit Wasser. Wässrige Kalilauge wirkt wie Alkohol und erzeugt das Umlagerungsproduct. Diese Körper sind schon früher kurz beschrieben worden [1]).

Das durch Wasserabspaltung entstandene Product:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\ C—C\,.\,CH_3\\ \diagdown\diagup\\ N_2O_2\end{matrix}$$

erfährt durch alkoholisches Kali wiederum eine moleculare Umlagerung [2]), die neu entstandene Verbindung wird durch Salzsäure zersetzt. Es entsteht glatt Anissäurenitril wie schon anfangs erwähnt worden ist.

Aus diesen Mittheilungen ersieht man die Berechtigung meiner oben gemachten Angabe, dass für die Existenz der Salpetrigsäureäthergruppe in dem Additionsproduct die durch Reduction desselben erhaltene Basis

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ —CH\,.\,CH\,.\,CH_3\\ \quad NH_2\quad OH\end{matrix}$$

das einzig sichere Kriterium bildet. Ganz ähnlich wie das Additionsproduct des Anethols verhält sich das Additionsproduct des Styrols:

$$C_6H_5\,.\,C_2H_3N_2O_3\,.$$

Auch dieses bildet bei der Reduction eine Basis von der Form:

$$C_6H_5\,.\,C_2H_3<\begin{matrix}NH_2\\ OH\end{matrix}\,.$$

Beim Uebergiessen mit alkoholischer Kalilauge oder mit Schwefelsäure entweicht Stickoxydul und es entstehen Umlagerungsproducte, mit Schwefelsäure z. B. Phenylnitroäthylen:

$$C_6H_5C_2H_3N_2O_5 = C_6H_5C_2H_2NO_2 + NOH \text{ und } 2NOH = N_2O + H_2O,$$

doch will ich bemerken, dass mir die Constitution des sogenannten Phenylnitroäthylens noch nicht sicher festgestellt erscheint.

Uebergiesst man das Styroladditionsproduct mit Anilin, so entwickelt sich gleichfalls stürmisch Stickstoffoxydul und es entsteht eine neue Basis nach der Gleichung:

$$C_6H_4C_2H_3N_2O_3 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5C_2H_2<\begin{matrix}N\\ O_2\end{matrix}>NHC_6H_5$$
$$+ NOH \text{ und } 2NOH = N_2O + H_2O$$

dieselbe besitzt wahrscheinlich die Constitution:

$$C_6H_5\,.\,\underset{\cdot\cdot}{C}\,.\,CH<\begin{matrix}OH\\ NHC_6H_5\end{matrix}$$
$$NOH$$

da sie einerseits löslich in Alkalien ist, andererseits ein Nitrosoderivat

[1]) Diese Berichte XIII, 1845.

[2]) Diese Berichte XIII, 1844.

liefert. Mit Salzsäure spaltet sie sich in Bittermandelöl, Benzonitril und Anilin. Aehnlich wie mit Anilin verläuft die Reaction mit Ammoniak und Methylamin. Es ist dies ein charakteristischer Unterschied zwischen dem Styrol- und Anetholadditionsproduct. Uebergiesst man letzteres mit Ammoniak und Methylamin, so findet reichliche Stickstoffoxydulentwickelung statt und das Hauptproduct der Reaction ist das Keton:

$$C_6H_4<^{OCH_3}_{CO\,.\,CO\,.\,CH_3}.$$

In geringer Menge bilden sich Basen von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4<^{OCH_3}_{\underset{NOH}{\ddot{C}}-\!\!-\!\!-\underset{NH_2}{\dot{C}H}\,.\,CH_3} \quad \text{und} \quad C_6H_4<^{OCH_3}_{\underset{NOH}{\ddot{C}}-\!\!-\!\!-\underset{NHCH_3}{\dot{C}H}\,.\,CH_3},$$

welche also analog constituirt sind den von Wallach kürzlich beschriebenen Nitrolaminen, erhalten aus Terpinenisonitrosonitrit und primären Aminen. [1])

Die beschriebenen Reactionen sind ein kleiner Theil einer vor mehreren Jahren in Genf durchgeführten Arbeit, bei deren Ausführung ich mich der Hülfe meines Freundes, Hrn. Dr. Emil Werner [2]), zu erfreuen hatte, dessen Antheil bei der ausführlichen Beschreibung näher berücksichtigt werden wird. Nach mehrjähriger Unterbrechung habe ich das Studium dieser Verbindungen wieder aufgenommen und sehe mich zu der vorliegenden kurzen Publication veranlasst, da Wallach, wie oben erwähnt, die von mir entdeckte Reaction auf das Terpinen angewandt und dasselbe damit als ein Benzolderivat mit ungesättigter Seitenkette gekennzeichnet hat. Die weitere Untersuchung der Reactionen der »Isonitrosonitrit«-Gruppe möchte ich mir jedoch hierdurch vorbehalten und erwähne dies speciell desshalb, weil ein Theil meiner Arbeiten Wallach unbekannt geblieben zu sein scheint. Zum Beweise führe ich folgende Stelle aus Wallach's Abhandlung an:

»Schliesslich sei noch aufmerksam gemacht, dass die Verbindungen, welche Nitrosite bilden, auch mit Nitrosylchlorid sich vereinigen werden zu Substanzen, welche an Stelle der ONO-Gruppe Chlor enthalten u. s. w.«

Diese Reaction ist vor längerer Zeit von mir ausgeführt worden [3]), und ebenso hat Tilden ein Additionsproduct von Nitrosylchlorid zu Terpinen dargestellt und in verschiedenen Abhandlungen beschrieben.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 241, 316.

[2]) Inaugural-Dissertation, Bern 1884.

[3]) Diese Berichte XII, 169. Ich gedenke dieselbe gleichfalls wieder aufzunehmen.

613. C. A. Bischoff: Isomere Dialkylbernsteinsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. November.)

Die Abhandlung der HHrn. R. Otto und A. Rössing auf S. 2736 der Berichte, welche mir soeben zugekommen ist, veranlasst mich, aus meinen zur Zeit noch nicht vollständig abgeschlossenen Untersuchungen über die Isomerieverhältnisse der symmetrischen dialkylsubstituirten Bernsteinsäuren schon jetzt einiges mitzutheilen. Zur Fortsetzung meiner früheren[1]) Versuche wurde ich veranlasst durch den Umstand, dass, seit Wislicenus die Le-Bel-Van't Hoff'sche Hypothese so erheblich erweitert und dadurch der experimentellen Verwerthung erschlossen hat, es besonders interessant schien, die der Weinsäure analog constituirten Dialkylbernsteinsäuren zu studiren. War es ja doch schon von vornherein wahrscheinlich, dass, wie wir von der Verbindung

$$\begin{array}{c} CHOH.COOH \\ \dot{C}HOH.COOH \end{array}$$

mehr Isomere kennen, als ohne die Beziehung auf die räumlichen Verhältnisse erklärt werden können, auch die symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren

$$\begin{array}{c} CH.C_nH_{2n+1}.COOH \\ \dot{C}H.C_nH_{2n+1}.COOH \end{array}$$

ähnliche Isomerieverhältnisse zeigen würden.

Durch das von Otto & Beckurts, Weidel & Brix, Leuckart und mir bis jetzt herbeigeschaffte Thatsachenmaterial war es ferner sehr nahe gelegt, wo die isomeren Dimethylbernsteinsäuren zu suchen seien. Für heute beschränke ich mich auf die Mittheilung einiger Thatsachen und verschiebe eine ausführlichere Discussion der so interessanten neueren Versuche der HHrn. Otto und Rössing auf eine andere Gelegenheit. Nur das eine will ich hier schon hervorheben, was für die Beurtheilung der Genauigkeit der Beobachtungen von grossem Werthe ist, dass die genannten Forscher, theilweise ihre früheren Angaben corrigirend, nunmehr zu fast genau denselben Erfahrungen mit ihrem Material gekommen sind, welche ich, von dem Malonsäureester ausgehend, gemacht habe.

Auf meine Veranlassung hat im Leipziger Universitätslaboratorium Hr. Voit schon im vorigen Jahre die Verseifung des α-β-Dimethyläthenyltricarbonsäureesters im grösseren Maassstabe vorgenommen und über die Resultate in einer der ersten Sitzungen des Sommersemesters in der Leipziger chemischen Gesellschaft berichtet.

---

1) Ann. Chem. Pharm. 234, 54.

Er fand zunächst die von mir und Rach früher gemachten Angaben vollständig bestätigt, constatirte ferner, dass im Einklang mit Leuckart's Beobachtungen aus dem oben genannten Ester bei der Verseifung mit Salzsäure noch eine zweite Säure entsteht. Letztere war als identisch befunden mit der bei 120° schmelzenden, leicht löslichen Butandicarbonsäure, welche von Otto, Weidel & Brix und Leuckart beschrieben und von den drei ersten für Aethylmethylmalonsäure gehalten wurde. Identisch mit dieser Säure war ferner das Umwandlungsproduct der hochschmelzenden, schwer löslichen Dimethylbernsteinsäure. Dass keine Aethylmethylmalonsäure vorlag, wurde auf dieselbe Weise nachgewiesen, wie es neuerdings Otto und Rössing mit der von ihnen erhaltenen Substanz thaten. Voit gelang es aber weiter die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren wieder in Pyrocinchonsäure überzuführen und damit eine wesentliche Aufklärung ihrer Constitutionsverhältnisse anzubahnen. Ferner hat derselbe auch die Anhydridfrage näher studirt[1]) und wird in Kürze hierüber Bericht erstatten. Die übrigen manichfaltigen Beobachtungen, welche bei dieser Untersuchung gemacht wurden, will ich für heute noch nicht erwähnen, da dieselben nach anderer Richtung hin, als der von Otto und Rössing eingeschlagenen, verfolgt wurden.

Durch eine dem von Zelinsky im Juni veröffentlichten Verfahren zur Darstellung von α-Brompropionsäureester sehr ähnliche, schon im December vorigen Jahres ausgebildete Methode war ich ferner in den Besitz einer grösseren Menge α-Brombuttersäureester gekommen und habe auf ähnlichem Wege wie früher, schrittweise aufbauend, nunmehr auch die symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Auch hier werden meine Beobachtungen vermuthlich durch die des Hrn. Otto eine Bestätigung mit der Zeit erfahren, wenn auch für jetzt die meinigen etwas umfassender sind, was in der leichteren Beschaffung des Materiales begründet ist. Aus der Verbindung:

$$\begin{array}{l} C_2H_5 . CH . COOC_2H_5 \\ C_2H_5 . C . COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad COOC_2H_5 \end{array}$$

sowie aus dem Diäthylacetylentetracarbonsäureester entstehen durch Verseifung in saurer Lösung zwei symmetrische Diäthylbernsteinsäuren:

$$\begin{array}{l} C_2H_5 . CH . COOH \\ C_2H_5 . CH . COOH \end{array}$$

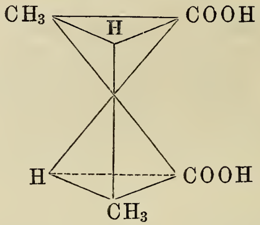
eine schwer lösliche mit dem Schmelzpunkt 189°, die andere leicht

[1]) Nach Vereinbarung mit Hrn. Anschütz (vergl. Ann. Chem. Pharm. 239, 137).

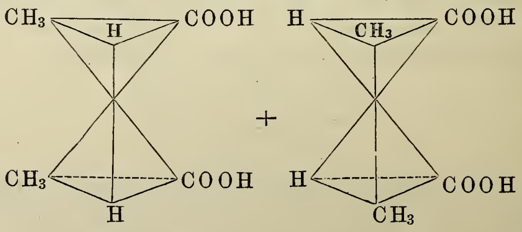
löslich, zwischen 127° bis 128° schmelzend. Die erstere kann in die letztere übergeführt werden. Auch hier stellt also die niedriger schmelzende Säure die in der Hitze beständigere Modification dar. Ich will schon jetzt erwähnen, dass es für mich, soweit mein Beobachtunsmaterial reicht, keinem Zweifel mehr unterliegt, dass die beiden symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren schon bekannt sind und zwar früher von Hell und Mühlhäuser[1]) unter dem Namen Isokorksäuren beschrieben wurden, was Hr. Otto[2]) übersehen zu haben scheint.

Meine und des Hrn. Voit weitere Versuche bezwecken nun noch die Aufklärung der Constitution der beiden isomeren Paare durch das Studium ihres Verhaltens gegen solche Mittel, durch welche die optisch inactiven Dialkylbernsteinsäuren in optisch active Modificationen zerlegt werden sollen. Es wird sich dann erst beweisen lassen, ob unsere Ansicht über die Structur der betreffenden Verbindungen, welche durch die seither gemachten Beobachtungen in Bezug auf das chemische Verhalten der Substanzen immer mehr gerechtfertigt wurde, in der That richtig ist, und welche wir unter Bezugnahme auf die Wislicenus'sche Schrift[3]) ohne Commentar für verständlich halten:

I. Dimethylbernsteinsäure, Schmp. 120° (leicht löslich).



II. Dimethylbernsteinsäure, Schmp. 187—188° (schwer löslich).



Erstere ist durch intramoleculare Compensation optisch inactiv (vergl. inactive Weinsäure), letztere aus demselben Grunde wie die

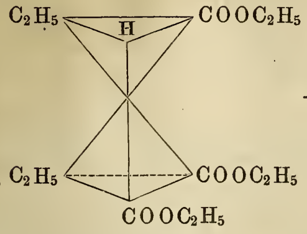
[1]) Diese Berichte XIII, 475 und 479.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 239, 282.

[3]) Sitzungsberichte der Kgl. sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften Leipzig 1887.

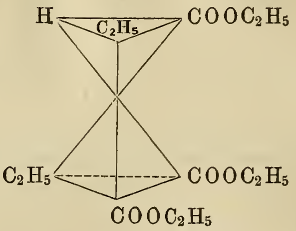
Traubensäure; sie muss also spaltbar sein. Für die Diäthylbernsteinsäuren ergeben sich ganz analoge Vorstellungen; aus dem Ester, welcher[1]) nur als Gemisch der beiden Verbindungen erhalten werden konnte,

I.



+

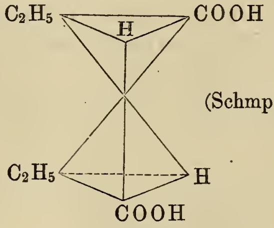
II.



entstehen zwei Säuren:

III.

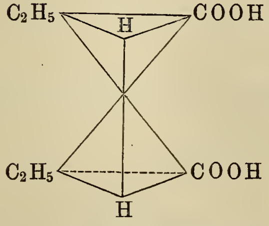
1)



(Schmp. 127—128°.)

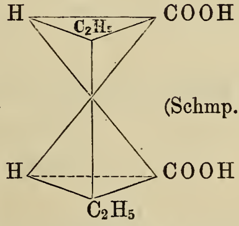
IV.

2)



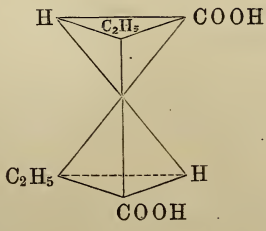
+

V.



(Schmp. 189°.)

Letzteres Symbol entsteht aus dem aus Fig. II zunächst sich ergebenden Bilde

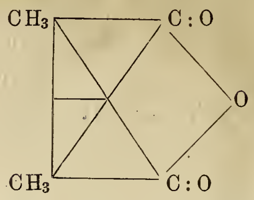


durch Drehung u. s. w.

---

1) Vergl. Beilstein, org. Chemie, zweite Auflage, I, 606.

Die Bildung von Pyrocinchonsäure, sowie von Xeronsäure,



aus den gesättigten Verbindungen, ferner den Uebergang der einen Dialkylbernsteinsäure in die ihr isomere zu erklären, verspare ich bis zur ausführlichen Mittheilung des Beobachtungsmaterials.

Dann werde ich auch die persönlichen Bemerkungen der HHrn. Otto und Rössing beantworten und beschränke mich für heute darauf zu erwähnen, dass die S. 2740 meinen und Rach's Beobachtungen entgegengestellte Angabe Leuckart's ihre einfache Erklärung findet in dem von Hrn. Voit quantitativ und zeitlich verfolgten Uebergang der einen Säure in die andere.

Riga, $\frac{19.}{31.}$ October 1887. Chem. Laborator. des Polytechnikums.

---

614. E. Nölting: Untersuchungen über die Substitution in den Azokörpern.

(Eingegangen am 28. October.)

Während die Gesetze der Vertretung des Wasserstoffes durch andere Atome und Atomgruppen im Benzol, Naphtalin, und deren einfacheren Abkömmlingen ziemlich genau erforscht sind, weiss man bis jetzt über die Substitution in den Azokörpern verhältnissmässig wenig.

Ich habe im Bulletin der Société Industrielle von Mülhausen 1885, 448 eine Zusammenstellung der Thatsachen gegeben, die bis Anfang 1885 in dieser Richtung bekannt waren. Seither sind besonders von Hrn. Janowski weitere interessante Beobachtungen mitgetheilt worden.

Im Folgenden theile ich eine Anzahl Thatsachen mit, die von mir und zweien meiner Schüler, den HHrn. Baumann und Stricker bezüglich der Substitution im amidirten und hydroxylirten Azobenzol und einigen seiner Abkömmlinge beobachtet worden sind.

I. Nitrirung und Sulfonirung einiger Abkömmlinge des Amidoazobenzols und Amidoazobenzoltoluols.

(Gemeinschaftlich mit Th. Baumann.)

Die Nitrirung des Amidoazobenzols hat uns mehrere krystallisirte Verbindungen ergeben, von denen aber keine mit dem 1 . 4 oder 1 . 3 $C_6H_4(NO_2)N = N . C_6H_4NH_2$ identisch war. Die Nitrogruppe scheint in den amidirten Kern einzutreten, denn bei der Reduction erhielten wir Anilin.

Da das Dimethylamidoazobenzol glattere Resultate gab, haben wir zunächst mit diesem weitere Versuche angestellt.

Nitrirung des Dimethylamidoazobenzols (Phenylazodimethylanilin) $C_6H_5\overset{1}{N} = \overset{1}{N} . C_6H_4N(\overset{4}{C}H_3)_2$.

Man löst Dimethylamidoazobenzol $C_6H_5N = N . C_6H_4N(CH_3)_2$ 100 g in H_2SO_4 von 66° Bé. 1 kg. Man stellt das Becherglas in ein Gemisch von Eis und Kochsalz, und lässt langsam eintröpfeln ein Nitrirungsgemisch von HNO_3 von 50 pCt. 60 g und H_2SO_4 von 66° Bé. 120 g.

Während der ganzen Operation wurde die Temperatur möglichst niedrig gehalten, und überstieg niemals 30°. Man liess es über Nacht stehen, goss sodann in etwa 20 L Wasser, und filtrirte den Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen zuerst mit Wasser, sodann mit Alkali, nachher wieder mit reinem Wasser, wurde derselbe getrocknet und mit siedendem Benzol ausgezogen. Aus der Lösung schieden sich schwarze Nadeln mit grünnem Schimmer ab, welche von einer harzigen Beimengung durch mehrfaches Umkrystallisiren befreit wurden. Sie schmolzen alsdann bei 198° und ergaben den für Mononitrodimethylamidoazobenzol berechneten Stickstoffgehalt:

Ber. für $C_{12}H_8N_2(NO_2)N[CH_3]_2$		Gefunden
N	20.74	20.43 pCt.

Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in siedendem Benzol. Das Chlorhydrat existirt nur in stark saurer Lösung, das Platindoppelsalz desgleichen; beide werden durch Wasser zersetzt.

Bei der Reduction erhielten wir Anilin und eine Base, die wir nicht in reinem Zustrnde darzustellen vermochten, und die wahrscheinlich ein Dimethyltriamidobenzol ist. Phenylendiamin hatte sich nicht gebildet. Es beweist dies, dass die Nitrogruppe in den amidirten Kern eingetreten ist, und dass der Verbindung die Formel:

$$C_6H_5N = N . C_6H_3(NO_2)N[CH_3]_2$$

zukommt.

Neben obiger Substanz bildet sich eine zweite, welche in Benzol schwer löslich ist und daraus in rothbraunen bei 225—226° schmelzenden Nadeln krystallisirt, und auch in Alkohol und Aether schwer löslich ist. Sie bildet ein in prächtigen, stahlblauen Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz, welches an der Luft oder beim Berühren mit Wasser nach und nach seine Salzsäure verliert.

Die Analyse zeigte, dass hier ein isomeres Nitrodimethylamidoazobenzol vorlag:

	Berechnet	Gefunden
N	20.74	20.26 pCt.

Das Platindoppelsalz wird durch Platinchlorid aus der Lösung der Substanz in concentrirter Salzsäure in Form von rothbraunen Nadeln ausgefällt, die auch durch überschüssiges Wasser zersetzt werden:

	Berechnet für $[C_{12}H_8N_2(NO_2)N(CH_3)_2HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	20.77	20.65 pCt.

Durch vorsichtige Reduction mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung erhält man einen Körper, der aus Benzol in röthlichen, bei 186—187° schmelzenden Nadeln krystallisirt, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol, Aether mit gelber Farbe löslich sind. Die Substanz besitzt ausgesprochen basische Eigenschaften, und löst sich leicht in Säuren mit dunkelrother Farbe. Die Lösung in Eisessig ist grün; durch Zusatz von Wasser geht sie durch blau in violett und endlich in roth über. Mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetylderivat, welches in Salzsäure mit bläulich rother Farbe löslich ist. Das Platindoppelsalz bildet röthlich gelbe Nadeln.

Die Analyse der freien Base und des Platinsalzes zeigen, dass ein Amidodimethylamidoazobenzol vorliegt.

	Ber. für $C_{12}H_8N_2N(CH_3)_2NH_2$	Gefunden
N	23.33	23.36 pCt.

	Berechnet für $[C_{12}H_8ClN_2N(CH_3)_2NH_2(HCl)_2]PtCl_4$	Gefunden	
Pt	30.06	29.86	30.07 pCt.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man Paraphenylendiamin und Dimethylparaphenylendiamin. Demnach kommt diesem Körper folgende Formel zu

$$C_6H_4(\overset{4}{N}O_2)\overset{1}{N} : \overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{N}(CH_3)_2.$$

Durch Einwirkung von diazotirtem Paranitranilin auf Dimethylanilin erhielten wir ein Product, das sich in jeder Beziehung als identisch mit dem vorigen zeigte. (Gefunden im Platindoppelsalz Pt = 20.99 pCt.) Derselbe Körper ist gleichzeitig und unabhängig von uns,

von Meldola[1]) dargestellt worden. Seine Beobachtungen stimmen mit den unserigen überein, nur findet er den Schmelzpunkt des Nitrokörpers etwas höher, bei 229—230°, denjenigen des Amidoderivates etwas niedriger, 182—183°. Immerhin kann die Idendität der nach den zwei verschiedenen Methoden erhaltenen Körper keinem Zweifel unterliegen, um so mehr als beide die charakteristische von Meldola angegebene Reaction mit salpetriger Säure zeigten. Durch Behandeln mit Jodmethyl, bei Gegenwart von Natronlauge, erhielten wir aus unserer Base das von Lippmann mit Lange[2]) entdeckte und mit Fleissner[3]) näher studirte Tetramethyldiamidoazobenzol (Tetramethylazylin), dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit jenen Forschern bei 266° gefunden wurde.

Nitrirung des Dimethylamidotoluolbenzols (Paratolyl-azo-dimethylanilin)

$$\overset{4}{C_6H_4(CH_3)}\overset{1}{N} : \overset{1}{N} . \overset{\cdot}{C_6}H_4\overset{4}{N}(CH_3)_2.$$

Wird Paratolyl-azo-dimethylanilin in der gleichen Weise wie das Anilinderivat nitrirt, so erhält man neben harzigen Schmieren und einem in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper, eine Substanz, die aus Benzol in langen hellrothen Nadeln krystallisirt, bei 181° schmilzt, in Alkohol und Aether schwer, in Benzol leichter löslich ist. Die Analyse ergab auf ein Mononitroderivat stimmende Zahlen.

	Berechnet für) $C_{13}H_{10}N_2N(CH_3)_2(NO_2)$	Gefunden
N	19.71	20.20 pCt.

Die Substanz hat nur schwach basische Eigenschaften, sie löst sich in concentrirter Salzsäure, wird aber durch Wasser unverändert wieder ausgefällt; es gelang uns auch nicht, ein Platindoppelsalz zu erhalten. Bei der Reduction erhielten wir Paratoluidin und eine leicht zersetzliche Base, die wir nicht näher untersucht haben. Hieraus folgt, dass die Nitrogruppe in den amidirten Kern eingetreten ist.

Zum Vergleich haben wir noch die beiden Nitroparatolyl-azo-dimethylaniline aus den nitrirten Paratoluidinen dargestellt, und gefunden, dass sie von obigem Körper verschieden sind.

$C_6H_3(\overset{4}{C}H_3)(\overset{2}{N}O_2)\overset{1}{N} : \overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{N}(CH_3)_3$ bildet braunrothe, bei 159—160° schmelzende Blättchen.

$C_6H_3(CH_3)(NO_2)N . NC_6H_4N(CH_3)_2$, rothe bei 146—147° schmelzende Prismen.

---

[1]) Meldola, Journal of the Chemical Society Vol. XIV, 107 (1884).

[2]) Lippmann und Lange, Diese Berichte XIII, 2136.

[3]) Lippmann und Fleissner, Monatshefte für Chemie III 708, IV 285.

Sulfonirung des Phenyl-azo-dimethylanilins,

$$C_6H_5N:\overset{1}{N}.C_6H_4\overset{4}{N}(CH_3)_2.$$

Man löst Phenyl-azo-dimethylanilin 10 g in Schwefelsäure von 100 pCt. 40 g, erhitzt zwei Stunden etwa auf dem Wasserbad und giesst in Wasser.

Es scheiden sich schwärzlich violette Nadeln aus, die, wie sich durch Vergleich der freien Säure und der Salze zeigte, mit dem Einwirkungsproducte von Sulfanilsäure auf Dimethylanilin identisch sind. Die Sulfogruppe ist also in den nicht amidirten Kern, und zwar in Parastellung zur Azogruppe getreten.

Möhlau[1]), der die Sulfurirung des Phenyl-azo-dimethylanilins in der Kälte mit dem zwanzigfachen Gewicht rauchender Schwefelsäure von 30 pCt. Anhydridgehalt ausführte, erhielt das gleiche Product.

Sulfonirung des Paratolyl-azo-dimethylanilins,

$$C_6H_4(\overset{4}{C}H_3)\overset{1}{N}:\overset{1}{N}.C_6H_4\overset{1}{N}(CH_3)_2.$$

Möhlau[1]) ist es nicht gelungen, das Paratolyl-azo-dimethylanilin zu sulfoniren.

Wir haben auf folgende Weise eine Monosulfonsäure erhalten.

Man löst Paratolyl-azo-dimethylanilin 30 g in Schwefelsäure von 100 pCt. 150 g und setzt dann hinzu Schwefelsäure von 66 pCt. Anhydridgehalt 20 g, entsprechend einem Molekül Anhydrid, erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbade, und giesst dann in Wasser. Der Niederschlag wird in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die Sulfosäure krystallisirt aus heissem Wasser in violetten Prismen, die bei 110^0 getrocknet und analysirt wurden.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2N(CH_3)_2(SO_3H)$	Gefunden
N	13.16	12.97 pCt.

Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, ebenso in Alkohol; die Lösungen sind orangeroth. Das Ammoniaksalz bildet orangene Blättchen. Die Lösungen der freien Säure sowohl wie der Salze werden durch Salzsäure roth gefärbt.

Durch Reduction erhält man Dimethylparaphenylendiamin und Metamidoparatoluolsulfonsäure $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(S\overset{3}{O_3}H)(N\overset{4}{H_2})$. Die Sulfogruppe tritt also in den nicht amidirten Kern und zwar in Orthostellung zur Azogruppe (die Parastelle ist durch Methyl besetzt).

---

[1]) Möhlau, Diese Berichte XVII, 1492.

II. Nitrirung des Oxyazobenzols (Phenyl-azo-phenole) $C_6H_5N = N . C_6H_3(OH)$ (gemeinschaftlich mit Th. Stricker).

Man löst Oxyazobenzol 20 g in Schwefelsäure 150 g und lässt in die Lösung, die sich in einem Kältegemisch befindet, Salpetersäure von 50 pCt. (1 Molekül) 10 g gelöst in Schwefelsäure 20 g einfliessen.

Man lässt einige Zeit stehen und giesst sodann in Wasser. Der Niederschlag wird filtrirt, abgewaschen, getrocknet und zuerst aus Toluol, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so rothbraune bei 211⁰ schmelzende Nädelchen, die die Zusammensetzung eines Mononitrooxyazobenzols zeigen.

Ber. für $C_{12}H_9N_3O_3$		Gefunden
C	59.26	59.27 pCt.
H	3.7	3.97 »
N	17.28	17.41 »

Die Toluolmutterlaugen wurden abgedampft und mit Alkohol behandelt, worin sich ein Theil löste. Dieser lösliche Theil schmolz nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 211⁰ und war überhaupt mit obigem Körper identisch. Der in Alkohol unlösliche Antheil wurde aus Toluol umkrystallisirt und bildete orangerothe, bei 200⁰ schmelzende Nadeln. Die Stickstoffbestimmung zeigte, dass ein zweifach nitrirtes Oxyazobenzol vorlag.

Ber. für $C_{12}H_8N_4O_5$		Gefunden
N	19.44	19.62 pCt.

Denselben Körper erhält man als Hauptproduct, wenn man Oxyazobenzol unter den gleichen Bedingungen wie oben, mit der doppelten Menge Salpetersäure behandelt.

Bei der Reduction des nitrirten Oxyazobenzols erhielt man kein Anilin, sondern ein Basengemisch, welches die Reaction der Paradiamine und Paramidophenole, nicht aber die der Meta- und Orthodiamine zeigte.

Es war also erwiesen, dass die Nitrogruppe in den nicht hydroxylirten Kern und höchst wahrscheinlich in Parastellung getreten war.

Um dieses sicher zu beweisen, wurden aus den drei Nitranilinen und Phenol, sowie aus Anilin und Orthonitrophenol die Oxyazoverbindungen dargestellt.

Das durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von Orthonitrophenol erhaltene Rohproduct enthält noch ziemlich viel unverändertes Nitrophenol, welches durch Ligroïn, in dem der Azokörper schwer löslich ist, ausgezogen wird. Der Rückstand wird dann in Benzol gelöst, mit Ligroïn ausgefällt und aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt. Man erhält so orangegelbe bei 126⁰ schmelzende Nädelchen.

Ber. für $C_{12}H_9N_3O_3$		Gefunden
C	59.26	59.38 pCt.
H	3.7	3.85 »
N	17.28	17.55 »

Durch Reduction erhält man Anilin; das nebenbei natürlich entstehende Diamidophenol haben wir nicht zu isoliren versucht.

Dieser Körper ist also von dem obigen durchaus verschieden. Ebenso sind die aus diazotirtem Ortho- resp. Metanitranilin und Phenol erhaltenen Azoverbindungen mit obiger nicht identisch.

$C_6H_4(\overset{2}{NO_2})\overset{1}{N} = N . C_6H_4OH$ bildet rothe, in Alkohol und Benzol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 155—157; $C_5H_4(\overset{3}{NO_2})\overset{1}{N} = N . C_6H_4OH$ rothgelbe ebenfalls in Alkohol leicht lösliche Nädelchen, die bei 146—147^0 schmelzeu.

Dagegen zeigte sich das aus diazotirtem Paranitranilin und Phenol erhaltene Product mit dem durch Nitrirung des Oxyazobenzols erhaltenen als vollkommen identisch; Schmelzpunkt 211^0. Die Analyse ergab die richtigen Zahlen:

Ber. für $C_{12}H_9N_3O_3$		Gefuuden
C	59.26	59.39 pCt.
H	3.7	3.77 »
N	17.28	17.25 »

Was die Constitution des Binitroderivates anbetrifft, so könnten die Nitrogruppen entweder in den beiden verschiedenen oder im gleichen Kerne sein; im letzteren Falle sollte man aus diazotirtem 1 . 2 . 4 - Dinitranilin und Phenol denselben Körper erhalten. Der Versuch hat diese letztere Ansicht bestätigt, insofern die nach den beiden Methoden erhaltenen Producte sowohl in Bezug auf Habitus als auch auf allgemeines Verhalten keine Unterschiede zeigten.

Zusammenfassung.

Die in Obigem beschriebenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

$C_6H_5N : N . C_6H_4N(CH_3)_2$ und HNO_3 giebt $C_6H_4(\overset{4}{NO_2})N : \overset{1}{N} . C_6H_4N(CH_3)_2$ und $C_6H_5N : N . C_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2$

$C_6H_5N : N . C_6H_4N(CH_3)_2$ und H_2SO_4 giebt $C_6H_4(\overset{4}{SO_3}H\overset{1}{N}) : N . C_6H_4N(CH_3)_2$

$C_6H_4(\overset{4}{CH_3})\overset{1}{N} : N . C_6H_4N(CH_3)_2$ und HNO_3 giebt $C_6H_4(\overset{4}{CH_3})\overset{1}{N} : N . C_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2$

$C_6H_4(\overset{4}{CH_3})\overset{1}{N} : N . C_6H_4N(CH_3)_2$ und H_2SO_4 giebt $C_6H_3(\overset{4}{CH_3})(\overset{2}{SO_3}H\overset{1}{N} : N . C_6H_4N(CH_3)_2$

$C_6H_5N : N . C_6H_4OH$ und HNO_3 giebt $C_6H_4(\overset{4}{NO_2})\overset{1}{N} : N . C_6H_4OH$

$C_6H_5N : N . C_6H_4OH$ und $2HNO_3$ giebt $C_6H_3(\overset{4\,2}{NO_2})_2\overset{1}{N} : N . C_6H_4OH$

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

615. E. Nölting und A. Abt: Ueber die Constitution der Azimidoverbindungen.

(Eingegangen am 28. October 1887.)

Für die Azimidoverbindungen, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthodiamine entstehen, nach der Gleichung:

$$R''\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} + HNO_2 = 2\,H_2O + R''N_3H$$

sind hauptsächlich zwei Constitutionsformeln aufgestellt worden

$$R'' < \begin{matrix} N \\ \cdot \\ N \end{matrix} > NH \quad \text{und} \quad R'' < \begin{matrix} N — H \\ \diagdown \\ N : N \end{matrix}$$

die erstere von Griess[1]), die letztere von Kekulé[2]) und Ladenburg[3]). Die erstere scheint im Allgemeinen mehr Anklang gefunden zu haben, jedoch sind positive Beweise weder für die eine noch die andere beigebracht worden.

Da in neuerer Zeit von einigen Forschern die Orthoamidoazoverbindungen als Hydrazimidoverbindungen

$$R'' < \begin{matrix} NH \\ \cdot \\ NH \end{matrix} > NR$$

aufgefasst werden, gewinnt die Entscheidung über die Constitution der Azimidokörper ein erhöhtes Interesse.

Ist die Formel I die richtige, so sollten monosubstituirte Orthodiamine keine Azimidoverbindungen liefern können. Nach der Formel II sollten sich aus denselben, wie aus den nicht substituirten Muttersubstanzen Azimidoderivate bilden, und dieselben müssen mit den aus den Azimidoverbindungen durch Substitution des Wasserstoffes erhaltenen identisch oder isomer sein.

Der Versuch hat zu Gunsten der Formel II entschieden.

---

1) Griess, diese Berichte XV, 1878.

2) Kékulé, Lehrbuch der organischen Chemie II, 239.

3) Ladenburg, diese Berichte IX. 219. Die zweite von Ladenburg vorgescblagene und seiner Zeit für wahrscheinlicher gehaltene Formel $R''' \begin{matrix} \diagup N \\ — \ddot{N} \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$; z. B. für das Azimidotoluol $C_6H_2(CH_3) \begin{matrix} \diagup N \\ — \ddot{N} \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$, stimmt mit den jetzt näher bekannten Eigenschaften dieser Körperklasse durchaus nicht überein, und dürfte kaum mehr in Betracht kommen.

Aethylazimidotoluol.

Als einfach substituirtes Orthodiamin wählten wir das von Gattermann [1]) beschriebene Aethyltoluylendiamin

$$C_6H_3 \begin{cases} N<^{C_2H_5}_{H} & (1) \\ NH_2 & (2) \\ CH_3 & (4) \end{cases},$$

welches verhältnissmässig leicht zu erhalten ist. Es muss in absolut reinem Zustande angewendet werden. Zu der concentrirten Lösung von einem Molekül des salzsauren Salzes wurde unter steter Abkühlung auf 0° oder selbst etwas darunter, ein Molekül Natriumnitrit hinzugesetzt. Es ist vortheilhaft, die nach Zusatz eines kleinen Theils Nitrit ausfallenden braunen Flocken (weniger reine Azimidoverbindung) abzufiltriren, und dann den Rest des Nitrits hinzuzusetzen. Man erhält auf diese Weise einen fast weissen Niederschlag, der abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Auf diese Weise gereinigt, bildet die Verbindung farblose bei 147° schmelzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich sind. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines äthylirten Azimidotoluols

	Ber. für $C_9H_{12}N_3$	Gefunden
C	67.08	66.86 pCt.
H	6.83	6.98 »
N	26.08	25.92 »

Mit Salzsäure liefert es eine schon durch Wasser zersetzbare Verbindung. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz aus.

	Ber. für $(C_9H_{12}N_3 . HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	26.83	26.91 pCt.

In Alkalien ist das Aethylazimidotoluol nicht löslich, im Gegensatz zu der nicht äthylirten Verbinduug.

In seinem ganzen Verhalten ähnelt das Aethylazimidotoluol dem Azimidotoluol.

---

[1]) Gattermann, diese Berichte XVIII, 1482. Das Aethylnitrotoluidin, Schmp. 58—59°, welches Gattermann durch Aethyliren von Nitrotoluidin erhielt, kann man auch durch Nitriren von Aethylacettoluid, $C_6H_4 <^{N<^{C_2H_5}_{H}}_{CH_3}$, in 4 Theilen Schwefelsäure und Verseifen darstellen. Nimmt man zur Nitration mehr Schwefelsäure (20 Theile), so erhält man neben der Ortho- beträchtliche Mengen der Metaverbindung; letztere ist übrigens einfacher aus Monäthyltoluidin zu erhalten. (Vergl. Nölting und Stricker, diese Berichte XIX, 549.)

Seine Bildung lässt sich so erklären, dass zuerst die Amidogruppe des Aethyltoluylendiamins diazotirt wird, und die Diazoverbindung unter Salzsäureabspaltung in die Azimidoverbindung übergeht.

$$\text{I.}\quad C_6H_3(CH)_3 < \begin{array}{l} N < \begin{array}{l} C_2H_5 \\ H \end{array} \\ NH_2 \end{array}, 2\,HCl + NaNO_2 = C_6H_3(CH_3) < \begin{array}{l} N < \begin{array}{l} C_2H_5 \\ H \end{array} \\ N:N\,.\,Cl \end{array} + NaCl + 2\,H_2O.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_3(CH_3) < \begin{array}{l} N < \begin{array}{l} C_2H_5 \\ H \end{array} \\ N:N\,.\,Cl \end{array} = HCl + C_6H_3(CH_3) < \begin{array}{l} N - C_2H_5 \\ N:N \end{array}.$$

Azimidotoluol.

Diese von Ladenburg[1]) entdeckte und untersuchte Verbindung bereiteten wir durch Eintragen von einem Molekül Natriumnitrit in eine concentrirte Lösung von einem Molekül ganz reinem Orthotoluylendiaminchlorhydrat, wobei die Temperatur stets auf höchstens 0^0 gehalten wurde. Es scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, aus dem durch passende Reinigung die Azimidoverbindung erhalten wird. Ein reineres Product erhält man, wenn man, nachdem durch einen Bruchtheil des Nitrits braungefärbte Azimidoverbindung ausgefallen ist, abfiltrirt, und dann zu dem stets kalt gehaltenen Filtrate den Rest des Nitrits hinzusetzt. Es fällt alsdann ein fast weisser Niederschlag aus, der an der Pumpe abfiltrirt, getrocknet und aus Benzol oder absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so farblose, bei 83^0 schmelzende Prismen, die an der Luft verwittern, und überhaupt die von Ladenburg beschriebenen Eigenschaften besitzen. Wie mit Benzol und Toluol scheint das Azimidotoluol auch mit anderen Lösungsmitteln Additionsproducte zu bilden, welche zum Theil schwierig oder gar nicht krystallisiren. Aus Aether ist es uns zum Beispiel nicht gelungen, Krystalle zu erhalten.

Die Zusammensetzung wurde durch Analyse der freien Verbindung und des Chloroplatinates controllirt.

	Ber. für $C_7H_7N_3$	Gefunden
N	31.57	31.48 pCt.

	Ber. für $(C_7H_7N\,.\,HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	29.05	29.23 pCt.

Das Azimidotoluol besitzt nicht nur basische, sondern auch schwach saure Eigenschaften; es löst sich in der Kälte in concentrirten Alkalien, beim Erwärmen auch in verdünnten und wird aus diesen Lösungen schon durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

Krystallisirt erhält man die Natriumverbindung $C_7H_6NaN_3$ am besten, indem man das Azimidotoluol in heissem Benzol löst und ein

---

[1]) Ladenburg, diese Berichte IX. 220.

Atom Natrium in kleinen Scheiben einträgt. Die Verbindung, die in heissem Benzol schwer, in kaltem garnicht löslich ist, scheidet sich in weissen, aus kleinen Nädelchen bestehenden Flocken aus.

Ber. für $C_7H_7NaN_3$		Gefunden
Na	32.4	32.2 pCt.

An feuchter Luft und durch Wasser zersetzt sie sich grösstentheils in Azimidotoluol und Natronhydrat; in Lösung ist das Salz nur in Gegenwart von überschüssigem Alkali beständig. Beim Schmelzen mit Alkali wird Azimidotoluol unter Ammoniakentwickelung in Amidokresol übergeführt.

Aethylirung des Azimidotoluols.

Azimidotoluol, Jodaethyl und Natronhydrat in den molecularen Verhältnissen im Rohr auf 100° erhitzt, liefern ein Aethylazimidotoluol, welches aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, sich mit dem aus Aethyltoluylendiamin erhaltenen in jeder Beziehung als identisch erwies.

Schmelzpunkt, Habitus und allgemeines Verhalten waren die gleichen; auch die Platindoppelsalze waren nicht zu unterscheiden. Analysirt wurde das letztere:

Ber. für $(C_9H_{12}N_3 . HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	26.83	26.89 pCt.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung

$$C_7H_7N_3H + JC_2H_5 + NaOH = C_7H_7N_3(C_2H_5) + NaJ + H_2O.$$

Die Bildung des Azimidotoluols selbst muss also der des Aethylazimidotoluols ganz analog sein.

$$\text{I.}\quad C_6H_3(CH_3)\!<\!{NH_2 \atop NH_2},\ 2\,HCl + NaNO_2$$

$$= C_6H_3(CH_3)\!<\!{N:N.Cl \atop NH_2} + NaCl + 2\,H_2O.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_3(CH_3)\!<\!{N:N.Cl \atop NH_2} = HCl + C_6H_3(CH_3)\!<\!{N\text{—}H \atop N\text{═}N}.$$

A priori wäre es möglich gewesen, dass die beiden Aethylazimidotoluole nicht identisch, sondern stellungsisomer gewesen wären

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1) \\ N\text{—}C_2H_5 & (4) \\ N\text{═}N & (3) \end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1) \\ N\text{═}N & (3) \\ N\text{—}C_2H_5 & (4) \end{cases}.$$

Da dies nicht der Fall ist, so ist gleichzeitig bewiesen, dass die in der Metastellung zum Methyl befindliche Amidgruppe des Toluylen-

diamins von der salpetrigen Säure in die Diazogruppe übergeführt wird. Aus Paranitroäthylmetatoluidin,

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1) \\ N<\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ H \end{smallmatrix} & (3), \\ NO_2 & (4) \end{cases}$$

müsste sich durch Reduction und nachheriges Behandeln mit salpetriger Säure ein isomeres Aethylazimidotoluol erhalten lassen. Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf alle drei Reihen Diamine verläuft in analoger Weise; es wird immer zuerst eine Amidogruppe diazotirt. In der Metareihe verbindet sich die gebildete Diazoverbindung sofort mit einem Molekül Diamin zu einem Farbstoff der Bismarckbraunklasse; in der Parareihe bleibt die Diazoverbindung unverändert und kann mit Phenolen oder Aminen combinirt werden. In der Orthoreihe endlich tritt innere Condensation zwischen der Diazogruppe und der Amidgruppe ein. Die Azimidoverbindungen stellen sich gewissermaassen an die Seite der Diazoamidoverbindungen, von denen sie sich aber durch ihre grosse Beständigkeit unterscheiden.

Die hier entwickelten Ansichten über die Constitution des Azimidotoluols finden eine wesentliche Stütze in der von Boessneck (diese Berichte XIX, 1757) veröffentlichten Beobachtung, nach welcher aus Acetylorthotoluylendiamin und salpetriger Säure Acetylazimidotoluol entsteht. Die Bildung desselben lässt sich nach der Kékulé-schen Formel ungezwungen erklären, nach der noch von Boessneck adoptirten Griess'schen dagegen nur unter Zuhülfenahme einer Umlagerung, gegen welche uns der glatte Verlauf der Reaction zu sprechen scheint. Andererseits ist nicht zu verkennen, dass die von Griess (diese Berichte XV, 1878) mitgetheilten Thatsachen sich nicht leicht mit der Kékulé'schen Formel in Einklang bringen lassen; aber selbst bei Annahme der von Griess bevorzugten sind sie nicht ohne Annahme intramolekularer Umlagerungen verständlich.

Mülhausen i. E., Ecole de Chimie.

616. E. Nölting und F. Binder: Zur Kenntniss der Diazoamidoverbindungen.

(Eingegangen am 28. October.)

Vor längerer Zeit ist von Griess nachgewiesen, dass man identische Verbindungen erhält, wenn man eine Diazoverbindung, R . N : N . Cl, auf ein Amin, $R'.NH_2$, oder eine Diazoverbindung, R'. N : N . Cl, auf ein Amin, $R.NH_2$, einwirken lässt. Ob aber der Verbindung die Formel $R.N:N.N<^{R'}_{H}$ oder $R'.N:N.N<^{R}_{H}$ zukommt, lässt sich nach Griess' Versuchen nicht entscheiden.

Wir haben die Untersuchung dieses Gegenstandes wieder aufgenommen und insbesondere die Einwirkungsproducte von Diazobenzolchlorid auf Paratoluidin einerseits, von Diazoparatolylchlorid auf Anilin andererseits, einem genauen Studium unterzogen. Es stellte sich dabei heraus, dass es nicht möglich ist, dieser Verbindung (in beiden Fällen bildet sich die gleiche, wie schon Griess nachgewiesen) eine bestimmte Constitutionsformel zuzuweisen. In manchen Reactionen verhält sie sich wie Diazobenzolparatoluid, $C_6H_5N:N.N<^{C_7H_7}_{H}$, in anderen wie Paradiazotolylanilid, $C_7H_7N:N.N<^{C_6H_5}_{H}$, in anderen endlich, den zahlreichsten, wie ein Gemisch jener beiden. Im Folgenden werden wir der Verbindung die Formel $^{C_6H_5}_{C_7H_7}>N_3H$ geben, welche obige beiden Möglichkeiten in sich schliesst. Es liegt hier wieder ein Fall von Tautomerie vor, wie solche ja immer zahlreicher werden.

Ist in den Aminen $R.NH_2$ und $R'.NH_2$ ein Wasserstoff durch ein Alkyl vertreten, so sind die durch Einwirkung der Diazoverbindungen R'. N : N . Cl und R . N : N . Cl erhaltenen Derivate nicht mehr identisch, sondern isomer.

Die vorliegenden Versuche sind grösstentheils im Jahre 1884 ausgeführt, und die Resultate derselben der Société Industrielle von Mülhausen im November 1886[1]), und der Association française pour l'avancement des sciences auf dem Congresse zu Blois in Kürze mitgetheilt worden[2]).

Von einer eingehenden Veröffentlichung hatten wir abgestanden, da die Frage noch nicht erledigt war. Wenn wir jetzt unsere, immerhin noch der Ergänzung bedürftigen Resultate den Fachgenossen in ausführlicher Form mittheilen, so liegt der Grund einestheils darin,

---

[1]) Bulletin de la Soc. Ind. de Mulhouse LVII, 27 (1887).

[2]) Association française pour l'avancement des sciences. Comptes rendus du Congrès de Blois 1884, 157 (Paris 1885).

dass es uns an Zeit gebricht, unsere Arbeit zu vervollständigen, anderentheils, dass der gleiche Gegenstand von anderer Seite bearbeitet wird und unsere Beobachtungen vielleicht zur Klärung der Sache beitragen können.

I. Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Paratoluidin und von Diazoparatolylchlorid auf Anilin.

Man löst in circa 1 L Wasser: Anilin 135 g, Salzsäure vom spec. Gewicht 1.175 330 g, und setzt nach und nach unter Eiskühlung hinzu Natriumnitrit von 93 pCt. 100 g.

Man lässt etwa 10 Minuten reagiren und giesst sodann unter fortwährendem Umrühren in: Paratoluidin 155 g, aufgeschlämmt in Wasser 1—1½ L, in welchem vorher gelöst waren Natriumacetat 490—500 g.

Die Diazoamidoverbindung bildet sich schnell in Form eines gelben, flockigen Niederschlages, welcher filtrirt, abgepresst, über Schwefelsäure getrocknet und endlich aus Ligroïn umkrystallisirt wird; Schmelzpunkt 85°.

In ganz derselben Weise wird die entsprechende Verbindung aus Diazoparatolylchlorid und Anilin dargestellt. Beide erwiesen sich, übereinstimmend mit den Angaben von Griess, als absolut identisch. Um das für die weiteren Versuche nöthige Material zu beschaffen, wurden mehrere Operationen unter den oben beschriebenen Bedingungen ausgeführt. Die Ausbeuten waren nahezu theoretisch.

Die folgenden Versuche wurden stets mit den nach beiden Methoden erhaltenen Producten parallel, und meist mit ziemlich bedeutenden Quantitäten ausgeführt. Die Reactionen verliefen stets analog, und in der Natur und relativen Menge der Spaltungsproducte war niemals ein Unterschied zu bemerken.

A. Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Producte: Anilin, Paratoluidin, Phenylhydrazin, Paratolylhydrazin.

Die Reaction verläuft nach den beiden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad {C_6H_5 \atop C_7H_7}\!>\!N_3H + 2H_2 = C_6H_5NH\,.\,NH_2 + C_7H_7NH_2\,.$$

$$\text{II.}\quad {C_6H_5 \atop C_7H_7}\!>\!N_3H + 2H_2 = C_7H_7NH\,.\,NH_2 + C_6H_5NH_2\,.$$

150 g der Diazoamidoverbindung in Alkohol gelöst wurden in 750 ccm einer Lösung von Zinnchlorür eingetröpfelt, die 282 g Zinn im Liter enthielt und mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt war. Um jegliche Temperaturerhöhung zu vermeiden, wurde der Ballon in Eiswasser gehalten und fortwährend geschüttelt;

auf diese Weise entwickelt sich fast gar kein Stickstoff und bilden sich nur wenig Schmieren.

Nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle in grosser Menge aus. Der ganze Kolbeninhalt wurde in einen kupfernen Kessel übergegossen, mit Natronlauge übersättigt und die Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde in zwei Fractionen aufgefangen; die erste enthielt hauptsächlich die Amine, die zweite die weniger flüchtigen Hydrazine.

Ein Versuch, die aus der wässerigen Flüssigkeit isolirten Basen durch fractionirte Destillation zu trennen, misslang, da über 195° Zersetzung eintrat.

Bei einem zweiten Versuche wurden die erste und zweite Fraction separat verarbeitet. Durch Ueberführen in das Oxalat und fractionirte Krystallisation liessen sich aus der ersten leicht Anilin und Paratoluidin isoliren. Die zweite Portion wurde mit Aether ausgeschüttelt und das Basengemisch, nach Verjagen des ersteren, mit Schwefelkohlenstoff versetzt. Unter Erwärmung bilden sich die thiocarbazinsauren Hydrazine. Das Phenylderivat, $CS<\begin{matrix} NH . N . H . C_6H_5 \\ NH_3 . NH . C_6H_5 \end{matrix}$, lässt sich durch fractionirte Krystallisation leicht in perlmutterglänzenden, bei 96° schmelzenden Blättchen erhalten.

Das Tolylderivat erhielten wir nicht in absolut reinem Zustande, jedoch konnten wir das Vorhandensein des Paratolylhydrazins auch zweifellos nachweisen.

B. Einwirkung von Brom.

Producte: Diazoparatoluolbromid und Tribromanilin.

10 g der Diazoamidoverbindung wurden in Benzol gelöst und unter guter Kühlung tropfenweise mit 22.7 g Brom, welches ebenfalls in Benzol gelöst war, versetzt. Es scheidet sich ein Diazobromid aus, welches abfiltrirt und in Eiswasser gelöst wurde. Nach dem Abfiltriren von etwas Benzol und Schmiere wurde die Diazolösung zu 7—8 g Dimethylanilin gegeben, das in sehr verdünnter Natronlauge suspendirt war. Es schied sich ein braunes Pulver aus, das nach Auflösen in heissem Alkohol aus demselben in gelben, bei 166° schmelzenden Blättchen ausschoss. Es war demnach reines Paratolyl-azo-Dimethylanilin, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$		Gefunden	
N	17.57	17.56	17.73 pCt.

In den Mutterlaugen fand sich kein Phenyl-azo-Dimethylanilin.

In der Benzollösung war nur Tribromanilin, Schmp. 117—118°, vorhanden. Dieselbe wurde zuerst mit Wasser und verdünnter Natronlauge, zum Entfernen der Bromwasserstoffsäure ausgeschüttelt, sodann

abgedampft und das rohe Tribromanilin aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$\frac{C_6H_5}{C_7H_7}>N_3H + 7Br = C_7H_7N:N.Br + C_6H_2Br_3NH_2 + 3HBr$$

Nach dieser Zersetzung wollte man der Diazoamidoverbindung die Formel $C_7H_7N:N.N<^{C_6H_5}_{H}$ zuschreiben.

C. Umlagerung mit Anilin.

Producte: Amidoazobenzol und Paratoluidin.

Die Diazoamidoverbindung wurde in der doppelten Menge Anilin gelöst mit der Hälfte ungefähr ihres Gewichtes salzsauren Anilins versetzt, und das Gemisch einige Stunden auf etwa 60° erwärmt. Wenn eine Probe in verdünnte heisse Schwefelsäure gegossen, keinen Stickstoff mehr entwickelt, ist die Umlagerung beendet. Das Reactionsproduct wurde mit überschüssiger heisser Salzsäure behandelt. Die Basen gehen in Lösung und beim Erkalten krystallisirt salzsaure Amidoazoverbindung. Letztere wurde abfiltrirt und aus der mit Alkali übersättigten Mutterlauge die Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Dieselben bestanden aus Anilin und Paratoluidin.

Das Amidoazochlorhydrat wurde mit Ammoniak zersetzt, und ergab noch nicht absolut reines Amidoazobenzol. Zur völligen Reinigung wurde dasselbe in Alkohol gelöst, mit Schwefelsäure das Sulfat angefällt und wieder mit Ammoniak zersetzt.

Paratolyl-azo-anilin, $C_7H_7N:N.C_6H_4NH_2$ konnten wir daneben nicht auffinden.

Nach dieser Umsetzung würde der Diazoamidoverbindung die Formel $C_6H_5N:N.N<^{C_7H_7}_{H}$ zukommen.

D. Umlagerung mit Dimethylanilin.

Producte: Para-tolyl-azo-Dimethylanilin und Anilin.

Die Umlagerung wurde in ganz ähnlicher Weise wie vorher, nur mit Dimethylanilin und Dimethylanilinchlorhydrat ausgeführt. Die abgespaltene Base war reines Anilin ohne eine Spur Paratoluidin und Paratolyl-azo-Dimethylanilin vom Schmp. 166°.

Hieraus würde sich für die Diazoamidoverbindung die Constitution $C_7H_7N:N.N<^{C_6H_5}_{H}$ ergeben.

E. Umlagerung mit Phenol.

Producte: Phenyl-azo-phenol (Oxyazobenzol) und Paratoluidin.

Die Diazoamidoverbindung in überschüssigem Phenol gelöst und mit etwas festem Natronhydrat versetzt wurde auf ca. 60° erwärmt, bis sich beim Erwärmen einer Probe mit verdünnter Schwefelsäure kein Stickstoff mehr entwickelte. Sodann wurde mit Alkali übersättigt und im Dampfstrome überdestillirt. Die so erhaltene Base war reines Paratoluidin. Die alkalische Lösung wurde nun angesäuert und das Phenol weggekocht. Hierbei bilden sich in geringen Mengen Schmieren.

Nach Verjagen des Phenols wird die wässerige Lösung, sammt festem Rückstand mit Essigäther ausgeschüttelt, aus letzterem der Oxyazokörper wieder mit Aetznatron ausgezogen und mit Salzsäure gefällt. Nach einmaliger Krystallisation aus Essigäther lag reines Phenyl-azo-Phenol (Oxyazobenzol) vor, bei 149° schmelzend, welches bei der Reduction nur Anilin lieferte. Paratolyl-azo-Phenol war nicht nachzuweisen.

Heumann und Oekonomides[1]) erhielten, als sie dieselbe Reaction mit nur der theoretischen Menge Phenol ausführten, Anilin, Paratoluidin und die beiden Oxyazokörper in ungefähr gleichen Mengen. Die Menge des Phenols scheint hiernach die Natur der Reductionsproducte zu beeinflussen. Diese Umlagerung würde der Formel $C_6H_5N:N.N<{C_7H_7 \atop H}$ entsprechen.

F. Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure

Producte: Anilin, Paratoluidin, Phenol, Parakresol.

Die Diazoamidoverbindung wurde mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (1 zu 10 ungefähr) erhitzt und die erhaltenen Phenole im Dampfstrome abdestillirt. Dieselben siedeten zwischen 185° und 197°, waren also ein Gemisch von Phenol und Kresol. Da die Trennung durch fractionirte Destillation allein Schwierigkeiten bot, führten wir die Phenole in die charakteristischen Oxyazoverbindungen über. Phenyl-azo-parakresol löst sich nur schwierig in verdünnten Alkalien und wird ausserdem aus der alkalischen Lösung durch Aether, Benzol oder Essigäther extrahirt, was bei dem Phenyl-azo-phenol (Oxyazobenzol) nicht der Fall ist.

Wir trennten das Phenolgemenge in zwei Fractionen, 185—190° und 190—197°, welche wir in alkalischer Lösung mit Diazobenzol-

[1]) Heumann und Oekonomides, diese Berichte XX, 907.

chlorid versetzten; aus der ersten Fraction erhielten wir hauptsächlich Phenyl-azo-phenol, aus der zweiten Phenyl-azo-Parakresol. Diese Methode ist zur Trennung von Phenol und Parakresol sehr empfehlenswerth, wenn nur kleine Mengen des Gemisches vorliegen. (Wir operirten mit 2.5 g der ersten und 4.2 g der zweiten Fraction.)

Aus der schwefelsauren Lösung wurden Anilin und Paratoluidin erhalten, die sich leicht durch Oxalsäure trennen lassen.

Nach dieser Zersetzung musste der Diazoamidoverbindung ebensowohl die Formel $C_6H_9N:N.N<^{C_7H_7}_{H}$ wie $C_7H_7N:N.N<^{C_6H_9}_{H}$ zugeschrieben werden.

G. Aethylirung der Diazoamidoverbindung und Spaltung des Productes mit verdünnter Schwefelsäure.

Producte: Aethylanilin, Aethylparatoluidin, Phenol, Parakresol.

60 g Diazoamidoverbindung wurden in absolutem Alkohol gelöst, 6 g Natrium in absolut alkoholischer Lösung und 44 g Jodäthyl hinzugesetzt und das Gemisch einige Tage sich selbst überlassen. Nachdem der Geruch des Alkyljodids verschwunden war, liess man den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, nahm den Rückstand in Aether auf, schüttelte zur Entfernung des Jodnatriums mit Wasser aus, trocknete den Aether und liess ihn schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Da das rückständige Oel keine Tendenz zum Krystallisiren zeigte, wurde es direct ohne weitere Reinigung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Phenole erwiesen sich als ein Gemisch von Phenol und Parakresol, welche wie oben identificirt wurden; die Basen waren secundäre und wurden an ihren Eigenschaften, Siedepunkt etc. als ein Gemisch von Monoäthylanilin und Monoäthylparatoluidin erkannt.

Hiernach müsste man in dem Reactionsproduct die Gegenwart der beiden Verbindungen $C_6H_5N:N.N<^{C_7H_1}_{H}$ und $C_7H_7N:N.N<^{C_6H_9}_{H}$ annehmen.

Da durch alle hier beschriebenen Versuche sich die vollständige Identität von Diazoamidobenzoltoluol und Diazoamidotoluolbenzol zeigte und es sich ausserdem als unmöglich erwies, für diese Verbindung eine bestimmte Constitution aufzustellen, schien es uns interessant zu untersuchen, wie sich die Sache bei den monoäthylirten Derivaten des Anilins und Toluidins verhalten würde.

Hierbei stellte sich heraus dass durch

II. Einwirkung von Diazoparatolylchlorid auf Monoäthylanilin und Diazobenzolchlorid auf Monoäthylparatoluidin

verschiedene Producte entstehen, deren Constitution sich sowohl aus ihrer Bildungsweise wie aus ihren Zersetzungsproducten ergiebt; man kann also für dieselben die Victor Meyer'sche Nomenclatur in Anwendung bringen.

Paradiazotolyl-äthyl-anilid, $C_7H_7N{=}N{-}N{<}^{C_6H_5}_{C_2H_5}$. Eine aus 10 g ($^1/_{10}$ Molekül) bereitete Diazotoluollösung wurde bei Eiskälte und unter Umrührung zu 12 g 1 Monoäthylanilin gebracht, das in einer Lösung von Natriumacetat suspendirt war. Die Flüssigkeit trübte sich und schied nach kurzer Zeit ein gelbes Oel ab. Dasselbe wurde mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung, zur Entfernung der Basen, mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Letztere färbte sich roth, ein Zeichen, dass Amidoazoverbindung entweder schon im Rohöle vorhanden war oder sich bei Einwirkung der Säure gebildet hatte. Nachdem Salzsäure nichts mehr anzog, wurde die Lösung wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und verdunstet. Man erhält so ein gelbliches Oel, welches in der Kälte dickflüssiger wurde, jedoch nicht krystallisirte, und auch nicht ganz rein war, wie sich aus den nur annähernd stimmenden Analysen ergab. Dasselbe wurde direct zu den weiteren Versuchen verwendet.

A. Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Producte: Paratolylhydrazin und Monoäthylanilin.

Die Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde ganz wie bei der nicht äthylirten Verbindung ausgeführt. Bei der Destillation des alkalisch gemachten Reactionsproductes geht zuerst Monoäthylanilin über, welches durch seine Reactionen und Ueberführung in die bei 51^0 schmelzende Acetylverbindung identificirt wurde. Monoäthylparatoluidin neben demselben nachzuweisen gelang nicht. Die später übergehenden Parthien wurden mit Salzsäure neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft. Das schwer lösliche salzsaure Hydrazin scheidet sich aus, während das sehr leicht lösliche Salz der secundären Base in den Mutterlaugen bleibt.

Die aus dem krystallisirten Salze ausgeschiedene Base erwies sich als reines Paratolylhydrazin, frei von Phenylhydrazin. Das Sulfocarbozinat $CS{<}^{NH\,.\,NH\,.\,C_7H_7}_{NH_3NH\,.\,C_7H_7}$ bildete aus Aether krystallisirt glänzende Blättchen die bei 108^0 schmolzen. Ein zum Vergleich aus Paratolylhydrazin dargestelltes Präparat zeigte die gleichen Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt.

B. Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure.

Producte: Parakresol und Monoäthylanilin.

Die Zerlegung wurde wie oben erwähnt ausgeführt. Man erhielt Parakresol, welches durch seinen Siedepunkt und Ueberführung in das bei 107° schmelzende Phenyl-azo-parakresol $C_6H_5N = N - C_7H_6(OH)$ nachgewiesen wurde. Phenol war nicht daneben entstanden. Die aus der sauren Lösung abgeschiedene Base war reines Monoäthylanilin.

C. Umlagerung mit Phenol.

Producte: Paratolyl-azo-phenol und Monoäthylanilin.

Die Umlagerung mit Phenol wurde bei dem Diazoamidobenzoltoluol ausgeführt, nur muss man hier länger auf dem Wasserbade erhitzen, und kann die Temperatur etwas mehr steigern. Das Reactionsproduct wurde sodann mit Alkali behandelt, und die Base mit Aether aufgenommen. Dieselbe erwies sich als reines Monoäthylanilin. In der alkalischen Lösung war neben überschüssigem Phenol nur Paratolyl-azo-phenol enthalten, Schmp. 151°. Dasselbe wurde nach dem Ausfällen durch Säure vom Phenol durch Behandeln mit Wasserdampf befreit, und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Aethylphenylhydrazin und Toluidin, die sich bei der Reduction auch hätten bilden können, wurden nicht aufgefunden.

Diazobenzol-äthylparatoluid[1]), $C_6H_5N = N - N<\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_5\end{matrix}$.

Diese Verbindung wurde in gleicher Weise wie die isomere dargestellt. Das ausgeschiedene Oel erstarrte nach einiger Zeit, und wurde durch Umkrystallisiren aus Aether in rothen bei 38—39° schmelzenden Krystallen erhalten. Dieselben sind in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die Analyse bestätigte die oben angenommene Formel

Ber. für $C_{15}H_{17}N_3$		Gefunden	
N	17.57	17.98	17.61 pCt.

A. Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Producte: Phenylhydrazin und Aethylparatoluidin.

Die Reduction wurde wie oben mit Zinnchlorür und Salzsäure vorgenommen und die Producte in ähnlicher Weise isolirt und identificirt. Aethylparatolylhydrazin und Anilin, deren Bildung bei der Reduction auch möglich gewesen wäre, wurden nicht beobachtet.

---

[1]) Bei diesen Versuchen wurden wir von Hrn. V. Gastiger in bereitwilligster Weise unterstützt.

B. Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure.

Producte: Phenol und Monoäthylparatoluidin.

Die Zersetzung, in bekannter Weise vorgekommen, lieferte nur diese beiden Körper.

C. Umlagerung mit Phenol.

Producte: Phenyl-azo-phenol (Oxyazobenzol) und Monoäthylparatoluidin. Die Umlagerung und Charakterisirung geschah wie oben.

Aus diesen Versuchen erhellt mit Sicherheit, dass die beiden Körper aus Diazotolylchlorid und Aethylanilin resp. Diazobenzolchlorid und Aethylparatoluidin, verschieden sind. Ob das Einwirkungsproduct von Jodäthyl auf Diazoamidotoluolbenzol ein drittes Isomeres ist, oder aus einem Gemenge der beiden ersteren besteht, lässt sich aus den vorliegenden Daten nicht entscheiden. Meldola, der kürzlich ähnliche Versuche über die gemischten Diazoamidoverbindungen aus Metanitrodiabenzolchlorid und Aethylparanitranilin, Paranitrodiabenzolchlorid und Aethylmetanitranilin und Diazoamidometanitroparanitro-benzol und Jodäthyl veröffentlicht hat, kommt zu dem Schlusse, dass hier drei isomere Verbindungen vorliegen. Diese Thatsache, die mit der gebräuchlichen Formel der Diazoamidoverbindungen nicht im Einklang steht, veranlasst ihn, für dieselben ein neues Schema in Vorschlag zu bringen. Die weiteren Versuche, die Hr. Meldola in Aussicht stellt, werden die Frage hoffentlich definitiv klären.

III. Einwirkung von Diazobenzochlorid auf Parabromanilin und von Parabromdiazobenzolchlorid auf Anilin.

Dass die Producte aus Diazobenzolchlorid und Parabromanilin resp. Parabromdiazobenzolchlorid und Anilin identisch sind, ist von Griess nachgewiesen. Wir haben diese beiden Körper dargestellt und können die Identität bestätigen; sie krystallisiren in kleinen gelben Nadeln mit grünlichem Schimmer, die bei 90—91^0 schmelzen. Bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man ausschliesslich Parabromanilin und Phenol. Nach dieser Umsetzung würde der Verbindung die Constitution $C_6H_5N=N-N<^{C_6H_4Br}_{H}$ zukommen. Weitere Versuche mit derselben haben wir nicht angestellt.

IV. Einwirkung von Diazo-β-Naphthylchlorid auf Anilin und von Diazobenzolchlorid auf β-Naphtylamin.

Die nach den zwei Methoden erhaltenen Producte sind absolut verschieden; nach ersterer erhält man eine wahre Diazoamidoverbin-

dung, nach letzterer eine Amidoazoverbindung, die von Witt[1]) zuerst dargestellt und später von Zincke, der sie als Hydrazimidokörper auffasst, eingehender studirt worden ist (Schmelzpunkt 97°).

Die Diazoamidoverbindung wurde in bekannter Weise aus β-Diazonaphtylchlorid und Anilin bei Gegenwart von Natriumacetat dargestellt. Sie krystallisirt aus Alkohol, Aether oder Benzol in hellgelben Nadeln, die bei 150° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$		Gefunden
N	17	16.75 pCt.

A. Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure.

Producte: Anilin, β-Naphtylamin, Phenol, β-Naphtol.

Nach dieser Zerlegung müssten der Verbindung die beiden Formeln

$$C_6H_5N:N.N{<}^{C_{10}H_7}_{H} \quad \text{und} \quad C_{10}H_7N:N.N{<}^{C_6H_5}_{H}$$

zukommen.

B. Umlagerung mit Anilin.

Producte: Amidoazobenzol und β-Naphtylamin.

C. Umlagerung mit überschüssigem Phenol.

Producte: Phenylazophenol (Oxyazobenzol) und β-Naphtylamin.

Aus diesen beiden Umlagerungen würde sich die Formel

$$C_6H_5N:N.N{<}^{C_{10}H_7}_{H}$$

ergeben, die mit der Bildungsweise nicht im Einklang steht.

V. Einwirkung von Diazo-α-Naphtylchlorid auf Anilin und von Diazobenzolchlorid auf α-Naphtylamin.

Nach letzterer Methode erhält man nach Griess direct die Amidoazoverbindung $C_6H_5N:N.C_{10}H_6NH_2$, nach ersterer erhielten wir eine Diazoamidoverbindung, die sich leicht verschmiert. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lieferte sie Anilin, α-Naphtylamin, Phenol und α-Naphtol.

VI. Einwirkung von Diazoparanitrobenzolchlorid auf Anilin und von Diazobenzolchlorid auf Paranitranilin.

Nach ersterer Methode erhielten wir eine wohl charakterisirte Diazoamidoverbindung, dagegen gelang es uns nicht, Diazobenzolchlorid mit Paranitranilin zu combiniren.

[1]) Witt, Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse, Tome L. Procès-verbaux des Comités, S. 89 (1880).

Paranitranilin lässt sich nur in Gegenwart von viel überschüssiger Salzsäure diazotiren, man muss also dem in Wasser suspendirten Anilin eine entsprechend grosse Menge Natriumacetat zusetzen. Die Diazoamidoverbindung scheidet sich als orangegelber Niederschlag aus, der getrocknet und aus siedendem Benzol umkrystallisirt wird. Man erhält auf diese Weise prachtvoll gelbe, seidenglänzende Nadeln, die bei 148° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_2$		Gefunden
N	23.14	23.25 pCt.

A. Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure.

Producte: Phenol und Paranitranilin.

B. Zersetzung durch Brom.

Producte: Diazobenzolbromid und Monobrompara-nitranilin.

Bei unseren ersten Versuchen liessen wir auf ein Molekül der Diazoamidoverbindung zuerst 7, dann 5 Atome Brom einwirken, da aber in beiden Fällen überschüssiges Brom vorhanden war, und wir constatirten, dass sich nur Monobromnitranilin bildete und weder Dibromnitranilin noch Tribromanilin entstanden, so nahmen wir zuletzt nur 3 Atome, entsprechend der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4NO_2 \end{matrix}\right\} N_3H + 3\,Br = C_6H_5N:N.Br \\ + C_6H_3(NO_2)Br(NH_2)HBr.$$

Die Diazoamidoverbindung wurde in Benzol gelöst und unter guter Kühlung mit dem ebenfalls in Benzol gelösten Brom versetzt. Es fällt ein rothbraunes Pulver aus, welches schnell an der Pumpe abfiltrirt wurde. Die Benzollösung, durch Ausschütteln mit Natronlauge von der Bromwasserstoffsäure befreit, hinterliess beim Verdunsten nur sehr wenig nach Brompikrin riechende Schmiere. Bei Anwendung von überschüssigem Brom war die Menge derselben bedeutender.

Der abfiltrirte Niederschlag, mit Eiswasser behandelt, löste sich theilweise. Die Lösung enthielt Diazobenzolbromid; durch Einwirkung derselben auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Natriumacetat bildete sich Phenylazodimethylanilin, $C_6H_5N:N.C_6H_4N(CH_3)_2$, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben, bei 114—115° schmelzenden Blättchen erhalten wurde und den richtigen Stickstoffgehalt zeigte.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$		Gefunden
N	18.66	18.69 pCt.

Die entsprechende Nitroverbindung[1]),

$$C_6H_4(NO_2)_2N:N.C_6H_4N(CH_3)_2,$$

die sich hätte bilden müssen, wenn Diazonitrobenzolbromid vorhanden gewesen wäre, schmilzt bei 229—230° und ist in Alkohol sehr schwer löslich.

Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand wurde mit siedendem Wasser aufgenommen, aus welchem er in gelben Flocken krystallisirte. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhielt man gelbe Nadeln von Monobromparanitranilin, $C_6H_3(NH_2)Br(NO_2)$, 1, 2, 4, die bei 104° schmolzen und bei weiterer Behandlung mit Brom das bei 202° schmelzende Dibromparanitranilin, $C_6H_2(NH_2)Br_2(NO_2)$, 1, 2, 4, 6, lieferten. In dem in Benzol unlöslichen Pulver ist das Bromnitranilin als Bromhydrat enthalten, welches durch Wasser in freie Base und Bromwassserstoff zersetzt wird.

C. Umlagerung mit Phenol.

Producte: Phenylazophenol (Oxyazobenzol) und Paranitranilin.

Die Diazoamidoverbindung wurde mit dem doppelten Gewichte Phenol und etwas Aetznatron einige Stunden auf 60° erhitzt. Es resultirten nur Oxyazobenzol und Paranitranilin, die in bekannter Weise isolirt und identificirt wurden.

D. Umlagerung mit Anilin.

Producte: Paranitranilin, Anilin, Amidoazobenzol, Paranitroamidoazobenzol.

Gleiche Theile Diazoamidoverbindung und salzsaures Anilin wurden mit dem 6—8fachen Gewichte Anilin so lange gegen 60° erhitzt, bis eine Probe, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, keinen Stickstoff mehr entwickelte, wozu hier viel längere Zeit als beim Diazoamidotoluolbenzol nöthig war. Die Masse wurde sodann in heisse ziemlich concentrirte Salzsäure eingetragen und das ausgeschiedene Product nach 12 Stunden abfiltrirt. Es bestand aus salzsauren Amidoazoderivaten, während die Lösung Anilin und Paranitranilin enthielt. Die Amidoazoverbindungen wurden mit Ammoniak in Freiheit gesetzt, in siedendem Alkohol gelöst und aus diesem mit Schwefelsäure als Sulfat niedergeschlagen, abermals mit Ammoniak in Freiheit gesetzt und mit siedendem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich rothbraune Krystalle in kleiner Menge ab, die in Alkohol in der Kälte sehr schwer löslich sind und durch noch-

[1]) Meldola, Journal of the Chemical Society, Vol. XLV, 107 (1884).

maliges Umkrystallisiren gereinigt wurden. Dieselben bestehen aus Paranitroamidoazobenzol, $C_6H_4(NO_2)N:N.C_6H_4NH_2$, Schmelzpunkt: 203—205°.

Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_4$		Gefunden
N	23.14	22.80 pCt.

Die Menge dieses Productes ist eine sehr geringe, aus den alkoholischen Mutterlaugen lässt sich reichlich Amidoazobenzol gewinnen. Bei energischer Reduction liefert die Nitroamidoazoverbindung Anilin und Paraphenylendiamin; behandelt man sie jedoch in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium, so erhält man das von Mixter[1]) und Nietzki[2]) beschriebene symmetrische Diamidoazobenzol, $C_6H_4(NH_2)N:N.C_6H_4(NH_2)$, welches schöne, gelbe, bei 241° schmelzende Nadeln bildete (Mixter 235—240°).

Das Nitroamidoazobenzol lässt sich auch aus Dinitrodiazoamidobenzol, $C_6H_4(NO_2)N:N.N<{}^{C_6H_4(NO_2)}_{H}$, Schmelzpunkt 224°, durch Umlagern mit Anilin und salzsaurem Anilin gewinnen. In diesem Falle bildet sich kein Amidoazobenzol, man muss jedoch zur vollständigen Umsetzung mehrere Tage erhitzen, so dass die Darstellung auf diesem Wege ebenfalls eine etwas umständliche ist.

VII. Einwirkung von Diazoverbindungen auf einige secundäre Amine.

Da die Einwirkung der Diazoverbindungen auf secundäre Amine noch verhältnissmässig wenig untersucht ist, haben wir in dieser Richtung einige Versuche angestellt. Es bilden sich meist Diazoamidoverbindungen, deren Constitution sich aus der Bildungsweise ergiebt, und durch ihre Umsetzungen bestätigt wird. Man kann sich also auch hier der Victor Meyer'schen Nomenclatur bedienen.

Diazobenzolpiperid, $C_6H_5N:N.N:C_5H_{10}$

wurde schon von Baeyer und Jäger dargestellt. Wir erhielten es mit theoretischer Ausbeute durch Versetzen einer wässerigen Lösung von einem Molekül Piperidin und einem Molekül Natriumacetat mit einem Molekül Diazobenzolchlorid.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es sich in Phenol und Piperidin, bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure liefert es Phenylhydrazin und Piperidin.

---

[1]) Mixter, diese Berichte XVI, 2927.

[2]) Nietzki, diese Berichte XVII, 345.

Diazobenzoltetrahydrochinolid, $C_6H_5N:N.N:C_9H_{10}$

erhielten wir in analoger Weise wie die Piperidinverbindung. Das Rohproduct, ein gelbliches Oel, wurde in Aether aufgenommen und mit sehr verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, so lange dieselbe sich roth färbte (durch Amidoazoverbindung, die der Diazoamido beigemischt war). Der Aether wurde dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdunstet. Die Diazoamidoverbindung hinterblieb als gelbes Oel, welches nicht krystallisirte. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lieferte sie Phenol und Tetrahydrochinolin.

Diazobenzol-methylanilid, $C_6H_5N:N.N<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$.

In analoger Weise wie die vorherige Verbindung erhalten, und durch Schütteln mit Salzsäure von gleichzeitig gebildeter Amidoazoverbindung befreit, bildet es ein gelbliches Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Beim Aufbewahren lagert es sich theilweise in die isomere Amidoazoverbindung um, besonders wenn es noch Spuren Säure enthält.

Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, spaltet es sich in Phenol und Monomethylanilin, mit Zinnchlorür und Salzsäure liefert es Phenylhydrazin und Monomethylanilin.

Paranitrophenyl-azo-methylanilin,

$$C_6H_4(NO_2)N:N.C_6H_4N<\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}.$$

Lässt man Paranitrodiazobenzolchlorid auf Monomethylanilin bei Gegenwart von Natriumacetat einwirken, so erhält man nicht eine Diazoamido-, sondern direct eine Amidoazoverbindung. Aus heissem Alkohol, in dem sie nicht leicht löslich ist, umkrystallisirt, bildet sie rothe, bei 134^0 schmelzende Nadeln. Mit verdünnten Säuren erhitzt, entwickelt sie keinen Stickstoff, mit concentrirten Säuren liefert sie Salze, die denjenigen des Amidoazobenzols ähnlich sind.

Die Stickstoffbestimmung bestätigte die angenommene Formel.

Ber. für $C_{13}H_{12}N_4O_2$		Gefunden	
N	21.87	21.80	31.88 pCt.

Aus Diazobenzolchlorid und Monoäthylanilin bezw. Monoisobutylanilin bilden sich ebenfalls ölige Diazoamidoverbindungen, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Phenol und secundäres Amin liefern.

Die Verbindungen aus Diazobenzolchlorid und Monoäthylparatoluidin, sowie aus Diazoparatolylchlorid und Monoäthylanilin, die sowohl durch ihre Eigenschaften als auch durch ihre Umsetzungen sich als verschieden erweisen, sind weiter oben beschrieben worden.

Wir wollen hier noch einige Derivate des Monoäthylparatoluidins erwähnen, bei deren Darstellung wir ebenfalls von Hrn. V. Gastiger unterstützt worden sind.

Diazoparatolyl-äthylparatoluid, $C_7H_7N : N . N{<}{}^{C_7H_7}_{C_2H_5}$.

Gelbes Oel, bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Parakresol und Aethylparatoluidin liefernd.

Diazometanitrobenzol-äthylparatoluid,

$$C_6H_4(NO_2)N : N . N{<}{}^{C_7H_7}_{C_2H_5}.$$

Wird aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten, die bei 55^0 schmelzen. Giebt beim Kochen mit Schwefelsäure Metanitrophenol und Aethylparatoluidin, und verhält sich in jeder Beziehung wie eine Diazoamidoverbindung.

Die Analyse ergab

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_2$	Gefunden	
N	19.71	19.95	19.69 pCt.

Diazoparanitrobenzol-äthylparatoluid,

$$C_6H_4(NO_2)N : N . N{<}{}^{C_7H_7}_{C_2H_5}.$$

Bildet gelbe Nadeln, die bei 114—115^0 schmelzen und beim Kochen mit Säure in Paranitrophenol und Aethylparatoluidin zerfallen.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_4$	Gefunden
N	19.71	19.84 pCt.

Mühlhausen i/E. Ecole de chimie.

---

617. E. Nölting und Th. Stricker: Ueber die Monojodphenole.

(Eingegangen am 28. October.)

Die meisten Disubstitutionsproducte des Benzols sind in ihren drei Modificationen genau bekannt und untersucht; über die jodirten Phenole liegen jedoch bis jetzt nur unvollständige und zum Theil sich widersprechende Angaben vor. Es hat uns dies veranlasst, die Untersuchung derselben wieder aufzunehmen.

Nach Lobanoff[1]) bilden sich beim Behandeln des Phenols mit Jod und Jodsäure drei isomere Jodphenole, eines, das bei —23^0

[1]) Diese Berichte VI, 1251.

noch flüssig bleibt, ein bei 64—66° und ein bei 89° schmelzendes. Aus dem ersteren soll sowohl durch Chlor als auch durch Salpetersäure, aus dem zweiten nur durch Salpetersäure, aus dem dritten endlich weder durch das eine noch das andere Reagens Jod in Freiheit gesetzt werden.

Körner[1]), der die gleiche Reaction früher studirt hatte, fand ein flüssiges und ein festes Jodphenol, dessen Schmelzpunkt er nicht angab; das erstere lieferte bei der Kalischmelze Brenzcatechin, das zweite Hydrochinon; ausserdem erhielt er aus Metanitranilin ein drittes Jodphenol, dessen Schmelzpunkt ebenfalls nicht angegeben ist, und das sich in Resorcin überführen lässt.

Parajodphenol wurde ferner von Griess[2]) aus Parajodanilin dargestellt.

Nölting und Wrzesinski[3]) haben zuerst das Orthojodphenol aus Orthoamidophenol durch Ersetzen der Amidogruppe durch Jod, in reinem Zustande, als bei 43° schmelzende Nadeln erhalten; sie haben ferner gezeigt, dass das Parajodphenol, aus Paramidophenol, unter dem Einflusse von schmelzendem Kali bei höherer Temperatur, statt Hydrochinon Resorcin liefert, eine Beobachtung, die mit den bei Parachlor und Bromphenol gemachten übereinstimmt.

Orthojodphenol.

Dasselbe, aus salzsaurem oder schwefelsaurem Orthodiazophenol durch Erhitzen mit Jodkaliumlösung dargestellt, und durch Distillation mit Wasserdampf und nachherigem Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt, bildet, übereinstimmend mit den Angaben von Nölting und Wrzesinski, lange, platte, seidenglänzende, weisse Nadeln, die bei 43° schmelzen, die in Wasser wenig, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. An der Luft und am Lichte bräunen sie sich etwas, jedoch besitzen wir ein vor mehr als 2 Jahren dargestelltes Präparat, welches noch fast vollkommen weiss ist.

Durch Salpetersäure wird aus dem Orthojodphenol sofort Jod in Freiheit gesetzt, nicht aber durch Chlor. Löst man es in Schwefelkohlenstoff und leitet langsam Chlor ein, so färbt sich die Flüssigkeit niemals violett, nach einiger Zeit scheidet sich ein Krystallbrei ab, der wohl aus Chlorjodphenol besteht, den wir aber nicht näher untersucht haben.

Unter dem Einfluss schmelzenden Kalis liefert das Orthojodphenol Brenzcatechin, selbst bei Temperaturen von über 250° haben

---

[1]) Zeitschrift für Chemie, N. F., IV, 322 und Kékule's Lehrbuch der organischen Chemie III, 34—36.

[2]) Zeitschrift für Chemie, N. F., I, 427.

[3]) Diese Berichte XVIII, 820.

wir kein Resorcin gefunden. Orthochlor[1]) und Bromphenol[2]) liefern bekanntlich auch Resorcin, neben Brenzcatechin. Es ist möglich, dass das verhältnissmässig leicht zugängliche Orthojodphenol als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Brenzcatechin dienen könnte.

Metajodphenol.

Dasselbe wurde einerseits aus Metajodanilin, nach Körner's Vorgange, andererseits aus Metamidophenol dargestellt.

Metajodnitrobenzol erhält man leicht und glatt durch Behandeln von Metanitranilin bei Gegenwart von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure mit Natriumnitrit, Eingiessen der klaren Diazolösung in concentrirtes Jodkalium, Erhitzen und Destilliren mit Wasserdampf.

Metajodanilin wurde durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure, Uebersättigen mit Natron und Uebertreiben mit Dampf ebenfalls in ausgezeichneter Ausbeute erhalten.

Beim Diazotiren des Metajodanilins muss man in Gegenwart von ziemlich viel überschüssiger Säure arbeiten, anderenfalls scheidet sich ein rother Körper aus. Derselbe ist in Alkalien löslich und bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne rothe Nadeln, die bei 145^0 schmelzen; er dürfte Bijodoxyazobenzol, $C_6H_4JN:N.C_6H_3J.(OH)$, sein.

Folgende Verhältnisse erwiesen sich als brauchbar: 20 g Metajodanilin, 40 g Schwefelsäure von 66^0 Bé., verdünnt mit 400 g Wasser, 6.6 g $NaNO_2$ von 95 pCt.

Nach dem Diazotiren lässt man einige Zeit stehen, erhitzt langsam zum Sieden und treibt das Phenol mit Dampf über. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein bräunlich gefärbtes Oel, das unter dem Exsiccator nach einiger Zeit erstarrt. (Die braune Farbe rührt nicht von Jod her, denn durch Bisulfit wird es nicht entfärbt.) Das rohe Jodphenol wird auf porösem Porzellan getrocknet und sodann aus Ligroïn umkrystallisirt, woraus es in weissen, bei 39^0 schmelzenden Nadeln ausschiesst. Durch Sublimiren erhält man es in kleinen schneeweissen Nadeln, die bei 40^0 schmelzen. In Alkohol, Aether, Ligroïn u. s. w. ist es leicht löslich. Weder durch Chlor, noch durch rauchende Salpetersäure, selbst beim Kochen wird aus dem Metajodphenol Jod ausgeschieden; durch sein Verhalten gegen letzteres Reagens unterscheidet es sich scharf von dem Orthojodphenol, dem es sonst ähnlich ist. Die Ausbeute war keine besonders gute; es ist dies befremdlich, da sonst die Ueberführung der Amine in Phenole eine sehr glatte ist.

---

[1]) Nölting, diese Berichte IX, 1794.

[2]) Fittig und Mager, diese Berichte XVIII, 364.

Ein ziemlicher Theil des wahrscheinlich durch Ueberschmelzung flüssig gebliebenen Phenols wird vom porösen Porzellan absorbirt.

Die Analyse ergab:

Ber. für C_6H_5JO	Gefunden
J 57.73	58.17 pCt.

Aus Metaamidophenol wurde das Jodphenol durch Diazotiren bei Gegenwart überschüssiger Säure, Erhitzen mit concentrirter Jodkaliumlösung und Destillation mit Wasserdampf erhalten. Das so erhaltene Product bleibt ölig, selbst in einem Kältegemisch. Durch Lösen in Ligroïn, Kochen mit Thierkohle, Verdunsten des Ligroïns und Zufügen eines Krystalles von reinem Jodphenol wird es ebenfalls fest, und bildet endlich nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 39—40° schmelzende Nadeln. In allen Eigenschaften und Reactionen erwies es sich mit dem aus Metajodanilin dargestellten Phenol als identisch. Zur Darstellung ist die Methode aus Jodanilin vorzuziehen, denn aus dem Metamidophenol bildet sich leicht gleichzeitig Resorcin, und zwar in so grösserer Menge, je verdünnter die angewandten Lösungen sind.

Beim Schmelzen von Metajodphenol erhielten wir, übereinstimmend mit Koerner, Resorcin; Brenzcatechin haben wir nicht nachweisen können.

Parajodphenol

lässt sich aus Paramidophenol leicht und mit befriedigenderer Ausbeute als das Metaderivat erhalten. Es bildet lange, bei 93—94° schmelzende Nadeln, also um 4 Grad höher wie das von Lobanoff aus Phenol erhaltene Product.

Durch Salpetersäure, nicht aber durch Chlor, wird aus dem Parajodphenol Jod in Freiheit gesetzt. Nach Lobanoff soll aus dem bei 89° schmelzenden Jodphenol mit Salpetersäure kein Jod in Freiheit gesetzt werden; Körner fand dagegen, dass das feste Jodphenol aus Phenol oder aus Jodanilin sich nicht ohne Jodabscheidung nitriren lässt.

Aus den vorstehenden Versuchen folgt, dass die drei Jodphenole bei 43°, 40° und 93—94° schmelzen. Das flüssige Orthojodphenol, welches mit Chlor Jod ausscheidet, ist ein unreines Product, ebenso dürfte das bei 64—66° schmelzende nur verunreinigtes Parajodphenol sein.

Zu bemerken ist noch, dass nach den zur Zeit der Körner'schen Arbeiten herrschenden Aussichten, das jetzige Orthojodphenol als Meta, das Meta als Para, das Para endlich als Ortho bezeichnet wurde [1]).

[1]) Nachdem obige Arbeit niedergeschrieben war, kam uns die Arbeit von Neumann, Ann. Chem. Pharm. 241, 33, zu Gesicht. Die dort über Ortho- und Parajodphenol mitgetheilten Beobachtungen stimmen mit den unserigen überein.

Anmerkung. Bezüglich der oftmals bei der Kali- oder Natronschmelze beobachteten anormalen Reactionen, glaube ich, dass man dieselben, ohne zur Hypothese einer »Umlagerung« zu greifen erklären kann. Schmelzende Alkalien wirken bekanntlich häufig oxydirend, häufig auch reducirend, wahrscheinlich beruhen diese Reactionen auf Zersetzung von Wasser oder auch von Kali oder Natron, bei Gegenwart oxydirbarer oder reducirbarer Substanzen:

$$H_2O = H_2 + O \text{ oder } 2KOH = K_2O + H_2 + O.$$

Wenn man annimmt, dass diese beiden Vorgänge, Oxydation und Reduction, gleichzeitig eintreten, so liesse sich beispielsweise die Bildung von Resorcin aus Parachlor-, -brom und -jodphenol folgendermaassen formuliren:

$$\text{1. Phase: } C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH & (1)\\ Br & (4)\end{matrix}\right. + O = C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH & (1)\\ OH & (3)\\ Br & (4)\end{matrix}\right.$$

$$\text{2. Phase: } C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH & (1)\\ OH & (3)\\ Br & (4)\end{matrix}\right. + H_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH & (1)\\ OH & (3)\end{matrix}\right. + HBr.$$

Die Bildung von Resorcin aus den Orthoderivaten verlief analog:

$$\text{1. Phase: } C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH & (1)\\ Br & (2)\end{matrix}\right. + O = C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH & (1)\\ Br & (2)\\ OH & (3)\end{matrix}\right.$$

$$\text{2. Phase: } C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH & (1)\\ Br & (2)\\ OH & (3)\end{matrix}\right. + H_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH & (1)\\ OH & (3)\end{matrix}\right. + HBr.$$

Endlich die Bildung von Brenzcatechin aus Metaderivaten ebenfalls in gleicher Weise:

$$\text{1. Phase: } C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH & (1)\\ Br & (3)\end{matrix}\right. + O = C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH & (1)\\ OH & (2)\\ Br & (3)\end{matrix}\right.$$

$$\text{2. Phase: } C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH & (1)\\ OH & (2)\\ Br & (3)\end{matrix}\right. + H_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\right. + HBr.$$

In ähnlicher Weisse liesse sich auch die Bildung von Alizarin aus Anthrachinonmonosulfonsäure erklären, welche, soweit mir bekannt, unter gleichzeitiger Rückbildung von Anthrachinon oder sogar Reductionsproducten desselben stattfindet, wenn man bei Luftabschluss und ohne Zusatz eines Oxydationsmittels arbeitet:

$$\text{1. Phase: } C_{14}H_7O_2(SO_3Na) + O = C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}SO_3Na\\ OH\end{matrix}\right.$$

$$\text{2. Phase: } C_{14}H_7O_2(SO_3Na) + H_2 = C_{14}H_8O_2 + NaHSO_3.$$

In der Oxyanthrachinonmonosulfosäure wird dann durch weitere Einwirkung des Alkalis die Gruppe SO_3Na direct durch Hydroxyl ersetzt.

Schmilzt man an der Luft, so wird der freiwerdende Wasserstoff theilweise durch den Sauerstoff oxydirt, und es bildet sich weniger Anthrachinon, setzt man endlich ein Oxydationsmittel (Kaliumchlorat), wie dies im Grossen geschieht, hinzu, so wird aller Wasserstoff oxydirt und es bildet sich kein Anthrachinon. Dass bei den Jodphenolen weniger Umlagerungen eintreten als bei den Chlor- und Bromphenolen und Halogensulfonsäuren oder Disulfonsäuren, ist auch leicht erklärlich. Die oxydirend-reducirende Wirkung des Alkalis tritt erst bei höheren Temperaturen ein; sie wird sich also um so weniger bemerkbar machen, je leichter die substituirende Gruppe selbst unter dem Einfluss des Alkalis durch Hydroxyl ersetzt wird. Genaue Messungen liegen hierüber noch nicht vor, aber nach den bei der Schmelze gemachten Beobachtungen werden die Jodphenole leichter als die Brom- und Chlorphenole angegriffen und letztere wieder leichter als die Sulfonsäuren. Für die oben erläuterte Ansicht spricht auch noch die von Barth und Senhofer beobachtete Bildung von Phenolsulfosäure, $C_6H_4\begin{cases}OH & (1)\\ SO_3H & (3)\end{cases}$, aus Benzolparadisulfosäure, $C_6H_4\begin{cases}SO_3H & (1)\\ SO_3H & (4)\end{cases}$. Dass sich bei der Schmelze mit Vorliebe Resorcin bildet, dürfte auf der grösseren Beständigkeit derselben beruhen.

Mülhausen i. E. École de Chimie.

Berichtigungen:

Jahrg. XX, No. 13, S. 2445, Z. 20 v. u. lies: »Siedepunkt« statt »Schmelzpunkt«.

» » » 13, » 2448, » 20 v. o. lies: »krystallographischen« statt »krystallinischen«.

Nächste Sitzung: Montag, 14. November 1887, Abends 7 1/2 Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

ADOLPH GEYGER.

Geb. 7. Juli
1835.

Gest. 6. November
1887.

Sitzung vom 14. November 1887.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende leiht der aufrichtigen Theilnahme Ausdruck, welche der Verlust eines langjährigen Vorstandsmitgliedes der Gesellschaft allseitig hervorgerufen hat. Am 6. November ist

DR. ADOLPH GEYGER

seinen Freunden durch einen jähen Tod entrissen worden.

Der treffliche Mann, der unsere Versammlungen so regelmäfsig besuchte, dass uns etwas zu fehlen schien, wenn er einmal abwesend war, der in den Sitzungen des Vorstandes stets der Erste auf dem Platze war, ist uns Allen in frischer Erinnerung. Wir sahen ihn noch bei unserer letzten Zusammenkunft, den Verhandlungen der Gesellschaft mit regem Interesse folgend, vor und nach der Sitzung in frohem Verkehre mit den Freunden, Jung und Alt, wie es seine Gewohnheit war, mit einem freundlichen Worte begrüssend. Wir wollten der Kunde kaum Glauben schenken, dass dieser Mann, dessen Stimme noch in unseren Ohren klang, dessen Händedruck wir noch fühlten, dem Kreise der Lebenden entrückt sei; aber Entsetzen ergriff uns, als wir vernahmen, dass der Mann, der uns niemals anders als im Vollgefühl eines befriedigten Daseins entgegengetreten war, dessen unerschütterlichen Gleichmuth den Wechselfällen des Schicksals gegenüber wir so oft bewundert hatten, dass dieser ruhige, besonnene Mann sich selber den Tod gegeben habe!

Wir stehen vor einem Räthsel, das uns, je mehr wir sinnen, je mehr und mehr unlösbar erscheint. Ein Mann in der Blüthe der Jahre, in der Fülle der Gesundheit, der auf ein schönes, reines Leben zurückblickt, in einer angesehenen amtlichen Stellung, von seinen Vorgesetzten und Mitarbeitern geschätzt und geachtet, der selbstgewählten Thätigkeit mit Liebe und Erfolg obliegend, durch eigene Kraft in unabhängigen Verhältnissen lebend und daher in der will-

kommenen Lage, dem Drange seines Herzens folgend, Anderen helfen, Andere beglücken zu können, der Wenigen Einer, die keine Feinde haben, und der Mittelpunkt eines Kreises von Freunden, denen es ein Fest war, wenn er sich blicken liess, — was hat diesen Mann in den Tod getrieben?

Das ist die Frage, welche sich wieder und wieder uns Allen aufdrängt, welche aber auch weit über die Grenzen unserer Gesellschaft hinaus die Gemüther lebhaft bewegt hat; daher mancherlei seltsam irrige Auffassungen, welche laut geworden sind. Einem alten, vielleicht dem ältesten Freunde des Dahingeschiedenen sei es vergönnt, was er von der Veranlassung zu dem traurigen Begebnisse erfahren hat, an dieser Stelle den Vereinsgenossen zur Kenntniss zu bringen. Es ist wenig genug, aber mehr als ausreichend, um einen leisen Zweifel an der Zuverlässigkeit des wissenschaftlichen Beobachters, welchen die Berichterstattung in den Blättern durchblicken lässt, vollständig zu beseitigen.

Die Zeitungen haben mitgetheilt, der Verstorbene sei von der Militairbehörde mit dem Auftrage betraut worden, verschiedene zur Herstellung von Tornistern bestimmte wasserdichte Zeuge auf gesundheitsschädliche Stoffe zu untersuchen. Bei der Prüfung seien solche Stoffe in denselben nicht aufgefunden worden, und er habe daher der Behörde die Zeuge ohne Bedenken als zweckdienlich empfohlen. Eine Wiederholung der Versuche habe aber nachträglich erwiesen, dass die Gewebe gleichwohl gesundheitsschädliche Stoffe enthielten. Der Gedanke, einen analytischen Fehler begangen zu haben, sei ihm unerträglich gewesen; in Folge davon sei eine krankhafte Erregung bei ihm eingetreten, welche, zum Wahnsinn der Verzweiflung gesteigert, den unseligen Entschluss in ihm gereift habe.

Das bereitwillige Entgegenkommen der Militairbehörde gestattet mir, zu zeigen, dass die Dinge wesentlich anders verlaufen sind. Wahr ist, dass unserem Freunde wasserdichte Zeuge zur Untersuchung übergeben worden sind, und dass er dieselben auf Grund seiner Untersuchung für frei von gesundheitsschädlichen Stoffen erklärt hat. Die Zeuge waren, wie sich bei der Prüfung ergeben hatte, mit Katechu gefärbt, dessen Verwerthung in der Färberei bekanntlich die Mitwirkung eines Chromats und eines Kupfersalzes erheischt. Beide dienen als Oxydationsmittel und werden durch ihre Reduction in ganz unlösliche, mithin völlig unschädliche Verbindungen übergeführt. Geringe Mengen von Chrom und Kupfer werden daher stets von den mit Katechu gefärbten Zeugen zurückgehalten; in der That hat auch der Verewigte, wie aus dem von ihm am 28. Juni d. J. erstatteten Berichte erhellt, minimale Mengen von Chrom und Kupfer in den untersuchten Geweben aufgefunden. Da aber Wasser selbst bei stundenlang fortgesetztem Sieden keine Spur der genannten Metalle

aus den Zeugen aufnahm, so war der Experte vollberechtigt, letztere für frei von schädlichen Stoffen zu erklären.

Kurz nach Erstattung dieses Gutachtens — am 5. Juli d. J. — veröffentlichte der »Reichsanzeiger« die Bestimmungen eines neuen Farbengesetzes, welches mit dem 1. Mai k. J. in Wirksamkeit treten wird. In einem Paragraphen dieses Gesetzes werden Chrom und Kupfer unter den Substanzen genannt, welche in Nahrungsmitteln und auch in den zur Verpackung derselben dienenden Hüllen nicht zulässig sein sollen. Diese Veröffentlichung, welche unserem Freunde erst nach der Rückkehr von einer längeren Reise zu Gesicht kam, hat ihn allerdings in Sorge versetzt, aber nicht, weil er auch nur eine Sylbe seines Gutachtens hätte zurücknehmen müssen, sondern weil er fürchtete, die Behörde durch seinen Bericht mit den neuen gesetzlichen Bestimmungen in Widerspruch gebracht zu haben. Um unliebsamen Verwickelungen vorzubeugen, liess er am 26. Oct. d. J. seinem Berichte eine Nachschrift folgen, in welcher er die von ihm bezüglich der Unschädlichkeit der Zeuge ausgesprochene Ansicht in vollem Umfange aufrecht erhält, jedoch anheimgiebt, ob es im Hinblick auf die mittlerweile erlassenen gesetzlichen Bestimmungen nicht zweckmässiger sei, andere, diesen Bestimmungen vollkommen entsprechende Zeuge zu wählen. Man erkennt unschwer, dass der Verewigte in dieser Angelegenheit nicht folgerichtiger hätte vorgehen können. Die Behörde hat mir mit dankenswerther Bereitwilligkeit Einsicht des Berichtes sowohl wie der Nachschrift gestattet, und es ist mir eine höchst wohlthuende Beruhigung, erklären zu können, dass, meiner Ansicht nach, die unserem Freunde vorgelegte Frage von keinem chemischen Experten sorgfältiger, sachgemässer und klarer hätte beantwortet werden können. Den Verewigten kann auch nicht der Schatten eines Vorwurfes treffen; auch ist ihm von Seiten der Behörde nie auch nur der leiseste Vorwurf je gemacht worden. Wenn ihn der Vorfall gleichwohl, was leider nur zu wahr ist, in ernstliche Unruhe versetzt hat und schliesslich vielleicht wirklich der letzte Anstoss zu der verhängnissvollen Katastrophe geworden ist, so lässt sich dies nur begreifen, wenn man annehmen darf, dass sein Lebensgleichgewicht durch aufreibende Gemüthsbewegungen schon vorher heftig erschüttert war. Welcher Art diese Gemüthsbewegungen gewesen sind, der mit seinem Schicksal Kämpfende ist ängstlich bemüht gewesen, sie zu verbergen. Die ihm Nahestehenden haben aber gleichwohl eine Ahnung von dem, was in ihm vorging, und es wäre ein Unrecht, hier schweigen zu wollen.

Nur Wenigen von Geyger's Freunden ist es bekannt gewesen — diese Wenigen aber wussten es aus seinem eigenen Munde —, dass ein in jüngeren Jahren an einem Sterbebette aus den edelsten Beweggründen gegebenes Versprechen auf ihm lastete, in Folge dessen er vereinsamt seines Weges durch das Leben gezogen war. Wie schwer

ihm die Erfüllung dieses Versprechens, welches nie hätte gegeben werden sollen, geworden ist, — er hat es stets vermieden, sich auch nur andeutungsweise darüber auszusprechen; diejenigen aber, welchen er sein ganzes Vertrauen geschenkt hatte, hegen keinen Zweifel, dass sich in letzter Zeit Verhältnisse gestaltet hatten, welche dem der Schwelle des Alters Nahenden den Verlust seiner Freiheit doppelt schmerzlich erscheinen liessen. In solcher Stimmung ist auch wohl die seltsame Grabschrift entstanden, welche er letztwillig sich selber bestimmt hat:

»Vorgethan und nachbedacht
Hat Manchen in gross Leid gebracht.«

Unser beklagenswerther Freund stand vor einer trostlosen Alternative. Hat er gefürchtet, dem gegebenen Versprechen untreu zu werden?

Der einfache Lebensgang des Dahingeschiedenen ist schnell erzählt. Adolph Geyger war am 7. Juli 1835 in Schotten im »Vogelsberge«, einem Städtchen in der Provinz Oberhessen des Grossherzogthums Hessen, als Sohn einer Beamtenfamilie geboren. Die Familie verzog, nachdem der Vater in den Ruhestand getreten war, nach Büdingen, wo ein vortreffliches Gymnasium bessere Gelegenheit für die Schulbildung des Knaben bot. Schon frühzeitig machte sich eine Vorliebe für praktische Aufgaben bei demselben geltend, und die Eltern glaubten dieser am besten gerecht zu werden, indem sie ihren Sohn für die Pharmacie bestimmten. Seine Lehrjahre bestand er in Laubach, einer kleinen Stadt nicht weit von Giessen. Später lebte er als Gehilfe in Thann im Elsass und dann in gleicher Eigenschaft in der nassauischen Stadt Herborn. Im Frühjahr 1857 bezog er die Universität Giessen, wo er unter Will's und Buff's Auspicien eifrig Chemie und Physik studirte, gleichzeitig aber auch schöne Kenntnisse in den beschreibenden Naturwissenschaften erwarb. Vorwaltend waren es jedoch chemische und zumal analytische Studien im Universitätslaboratorium, denen er sich gleichzeitig mit seinen Freunden Ludwig Schad und Wilhelm Lossen emsig widmete. Eine kleine Arbeit, in welcher er die Moleculargrösse des Athamantins, des krystallinischen Bestandtheils von *Athamanta Oreoselinum*, durch Erzeugung eines Chlorsubstitutionsproductes festgestellt hat, ist in Liebig's Annalen veröffentlicht. Der eiserne Fleiss, die ungewöhnliche experimentale Geschicklichkeit und die unbeirrbare Zuverlässigkeit hatten dem jungen Manne schnell die Zuneigung seiner Lehrer gewonnen, und schon nach wenigen Semestern machte ihm Professor Will den Vorschlag, als Vorlesungsassistent bei ihm einzutreten. In dieser Stellung verblieb er bis zum Jahre 1859, in welchem er die philosophische Doctorwürde erwarb. Mein verehrter Freund Professor

Will schreibt mir, wie die trefflichen Dienste, welche ihm Adolph Geyger damals in seinen Vorlesungen geleistet hat, noch heute in dankbarer Erinnerung bei ihm stehen. In jene Periode fällt auch mein erstes Begegnen mit dem jungen Manne. Ich verlebte einen Theil der Herbstferien des Jahres 1859 in Giessen und stellte während dieser Zeit in dem dortigen physikalischen Institute gemeinschaftlich mit Professor Heinrich Buff einige Beobachtungen über die Einwirkung elektrisch glühender Drähte auf verschiedene Gase an. Geyger, der viel im Buff'schen Hause verkehrte, wohnte mehrfach unseren Versuchen bei, denen er nachgerade so viel Interesse abgewann, dass er, statt seine Ferien zu einer Reise zu benutzen, in Giessen blieb, um uns bei unserer Untersuchung beizustehen. Das Zusammenarbeiten in Giessen sollte nicht ohne Einfluss auf den weiteren Lebensgang unseres eifrigen Helfers bleiben. Noch ehe wir von einander schieden, hatte Geyger den Wunsch geäussert, mir nach England, wo ich damals eine Professur bekleidete, zu folgen. Es traf sich glücklich, dass ich ihm bereits im nächsten Jahre eine Stellung bieten konnte. Er kam 1860 nach London und trat zunächst als Assistent in mein Privatlaboratorium am *Royal College of Chemistry* ein, übernahm aber schon bald gleichzeitig die Stelle eines ersten Assayer in dem Assay-Laboratorium, wo ich als Wardein der englischen Münze die Zusammensetzung des geprägten Goldes und Silbers periodisch zu verificiren hatte. Nur einem Manne von der rastlosen Thätigkeit Geyger's war es möglich, den Anforderungen dieser beiden Stellungen gleichzeitig gerecht zu werden. Mit lebhafter Genugthuung denke ich an jene glücklichen Jahre der nie müdewerdenden Schaffenslust und Schaffenskraft zurück. Oft genug sind wir erst am späten Nachmittage, nachdem die uns von der *Royal Mint* auferlegte Tagesbürde bewältigt war, an's Experimentiren gekommen, und mehr als einmal hat uns der grauende Morgen noch im Laboratorium angetroffen. Es war die Zeit der ersten Untersuchungen über die Anilinfarbstoffe, und wenn die fast vergessenen Pionierarbeiten auf dem neuen Gebiete der Entwickelung jener ganz eigentlich dem Boden der Wissenschaft entsprossenen Industrie einigen Vorschub geleistet haben, so gehört ein grosser Theil des Verdienstes der selbstlosen Hingebung und der unverdrossenen Beharrlichkeit an, mit denen sich Adolph Geyger an diesen Arbeiten betheiligt hat.

Der Aufenthalt in England ist für Geyger in mehr als einer Beziehung von durchschlagender Bedeutung gewesen. Das Leben war ihm bisher nur in dem engen Rahmen kleinstädtischer Verhältnisse entgegengetreten, und nun stand er plötzlich mitten in der Bewegung des gewaltigen Weltverkehrs, dessen Pulsschlag alle in ihm schlummernden Kräfte in's Bewusstsein rief. Er hatte, wie so viele unserer Landsleute, den britischen Boden mit einem Vorurtheil gegen

England betreten und war schnell durch den Umgang mit vielen tüchtigen jungen Männern, zumal aber durch die liebevolle Aufnahme, welche er in verschiedenen englischen Familien gefunden hatte, ein ebhafter Bewunderer Altenglands und seiner Bewohner geworden; überdies war ihm in dem Erwerb der fremden Sprache ein neues Organ zugewachsen. Was er aber als den schönsten Gewinn seines Aufenthaltes in London zu betrachten pflegte, waren die freundschaftlichen Beziehungen, welche er mit einer Anzahl junger Landesgenossen, wie A. Bopp, P. Griess, M. Holzmann, C. A. Martius, O. Olshausen, E. Sell, J. Volhard u. A., die Alle zu jener Zeit in England weilten, für's Leben anknüpfen durfte.

Als ich gegen Mitte der sechziger Jahre aus meiner Londoner Stellung ausschied, begleitete mich Geyger nach Berlin. Dort traf er mit mehreren der Obengenannten wieder zusammen, und eine Aufgabe, welche damals uns Alle interessirte, die Ausarbeitung der Pläne für den Neubau des Berliner Universitätslaboratoriums, hielt den kleinen Freundeskreis auch ausser den Laboratoriumsstunden in fortdauerndem Verkehre.

Geyger hatte stets den Plan verfolgt, in die Technik überzutreten. Obschon trefflich veranlagt für die Forschung, glaubte er gleichwohl in der Geschäftsthätigkeit eines fabrikatorischen Betriebes mehr leisten zu können. Unter diesen Umständen kam ihm ein Anerbieten Frédéric Kuhlmann's, den er schon in London kennen gelernt hatte, ganz erwünscht. Dem Rufe dieses ausgezeichneten Industriellen folgend, übernahm er im Herbste 1865 die technische Leitung der chemischen Fabrik von St. André bei Lille, eines nicht unwichtigen Zweiges jenes grossartigen Complexes industrieller Betriebe, welche der Unternehmungsgeist Kuhlmann's im Norden Frankreichs in's Leben gerufen hat. Allherbstliche Reisen nach England führten mich in jener Zeit des Oefteren nach Lille, und ich war glücklich, Zeuge des vollen Vertrauens zu sein, welches Geyger sich schnell in seinem neuen Wirkungskreise erworben hatte. Alles schien darauf hinzudeuten, dass hier die Bedingungen für die Entwickelung einer erwünschten Lebensstellung gegeben seien. Allein mit dem Kriege von 1870 war in einer französischen Fabrik für einen deutschen Director keine erspriessliche Thätigkeit mehr möglich. Geyger nahm nach der Kriegserklärung von dem ihm lieb gewordenen Kreise Abschied und kehrte nach Deutschland zurück, wo dem erfahrenen Mann alsbald mehrere ähnliche Stellungen wie diejenige, welche er in Lille innegehabt hatte, angeboten wurden. Er übernahm die Leitung einer chemischen Fabrik in Griesheim bei Frankfurt a. M., welche zumal mit der Herstellung von Düngerphosphaten beschäftigt war. Dort ist er indessen nur kurze Zeit verblieben. In Folge des wunderbaren Aufschwunges, welchen die Fa-

brikation der Theerfarbstoffe mittlerweile genommen hatte, war in Geyger wiederholt der Wunsch aufgestiegen, sich an der Weiterentwickelung dieses modernen Industriezweiges zu betheiligen, für welchen er ganz eigentlich durch frühere Arbeiten vorbereitet war. Zu dem Ende nahm er im Laufe des Jahres 1872 einen längeren Aufenthalt in Berlin, während dessen er sich im hiesigen Universitätslaboratorium mit wissenschaftlichen, auf Anilinfarbstoffe bezüglichen Arbeiten beschäftigte. Aus dieser Zeit stammen auch einige kleinere Untersuchungen über Azodiphenylblau und Safranin sowie über die Einwirkung des Natriums auf chlorirte Nitroverbindungen, welche wir gemeinschaftlich veröffentlicht haben.

Während des Aufenthaltes in Berlin hatte Geyger alte Beziehungen wieder aufgefrischt und manche neue angeknüpft. Er hätte sich am liebsten gleich hier niedergelassen; allein eine Vereinbarung mit der Oehler'schen Farbenfabrik in Offenbach nöthigte ihn, noch für kurze Zeit nach Süddeutschland zurückzukehren. Schon im darauffolgenden Jahre aber, 1873, siedelte er dauernd nach Berlin über, wo ihm sein alter Freund, Dr. C. A. Martius, in den Werkstätten der Gesellschaft für Anilinfabrikation, die er damals in Gemeinschaft mit Dr. Paul Mendelssohn Bartholdy leitete, die Stellung eines Abtheilungsdirectors angeboten hatte. Er trat um so lieber in den ihm hier gebotenen Wirkungskreis ein, als ihn derselbe auch wieder mit seinem Universitätsfreunde Dr. Ludwig Schad, der um diese Zeit die Mitleitung der Fabrik übernommen hatte, in Berührung brachte. In Verbindung mit der Gesellschaft für Anilinfabrikation hat Geyger über ein Jahrzehend eine erfolgreiche Thätigkeit geübt und nach Kräften zu der grossartigen Entfaltung dieses industriellen Unternehmens beigetragen. Insbesondere hat er sich um die technische Ausbildung des von Doebner angegebenen Malachitgrünprocesses grosse Verdienste erworben; auch ist er, dem in Folge seines mehrjährigen Aufenthaltes in Lille die französische Sprache vollkommen geläufig war, wiederholt in Frankreich für die Gesellschaft geschäftlich thätig gewesen.

Eine letzte Veränderung in seinen Lebensverhältnissen hat das Jahr 1884 gebracht. Um diese Zeit war eine der chemischen Stellen im Patentamt freigeworden, um welche sich unser Freund mit Erfolg bewarb. Für diese Behörde war sein Eintritt von erheblicher Bedeutung, da er einerseits in Folge seiner langjährigen Thätigkeit in der Praxis ein gereiftes Urtheil für die Entscheidung industrieller Fragen mitbrachte, andererseits aber, weil er seine Kraft ausschliesslich in dem neuen Wirkungskreise aufgehen liess, während die meisten Mitglieder gleichzeitig anderweitig von Geschäften in Anspruch genommen sind. Auch hat Geyger schon in kurzer Frist eine höchst angesehene und einflussreiche Stellung in der Patentbehörde gewonnen, und sein frühzeitiges Ausscheiden ist von dem

Präsidenten und den Räthen des Amtes auf das Lebhafteste beklagt worden.

Der Dahingeschiedene ist seit vielen Jahren ein eifriges Mitglied unserer Gesellschaft gewesen; er war derselben fast unmittelbar nach ihrer Gründung beigetreten. Nachdem er sich bleibend in Berlin niedergelassen hatte, war er bald in den Vorstand gewählt worden, dem er bisher ohne Unterbrechung angehört hat. Unter diesen Umständen waren es zumal Glieder unseres Vereines, in denen er warme Freunde gefunden hatte. Mit Gustav Kraemer, Otto Olshausen, Adolph Pinner, Ludwig Schad, ebenso mit Oscar Stephan hatte sich ein fast brüderliches Verhältniss herausgebildet. Auch ich selber, glaub' ich, durfte mich zu denen zählen, welchen er sein volles Vertrauen schenkte; war ja doch auch die Freundschaft, welche uns verband, die reife Frucht eines Verkehrs, der sich über ein Menschenleben erstreckte! Wir haben Freud' und Leid miteinander getheilt; jahrelang sind wir nebeneinander hinter dem Pfluge der Wissenschaft einhergegangen, haben wir zusammen in der geräuschvollen Werkstätte der Alltagsarbeit gestanden. Oft genug auch haben wir froh miteinander den Wanderstab ergriffen, um während Wochen, ja Monaten das Gebirge zu durchstreifen oder am Gestade des Meeres dahinzuziehen. Vor kaum mehr als Jahresfrist haben wir gemeinschaftlich die Gipfel des Apennin erklommen, und vor nur wenigen Wochen noch sind wir fröhlich den Südhang der Alpen entlang gewandert. Auf solcher gemeinsamen Fahrt lernt man sich kennen!

Adolph Geyger war eine edel angelegte Natur. Man brauchte nur in sein offenes, ehrliches Antlitz zu schauen [1]), um von seiner Persönlichkeit alsbald eingenommen zu sein. Und dem Ausdrucke seines fein geschnittenen Angesichts entsprach das Wesen des Mannes: Grundzüge seines Charakters waren unbestechliche Wahrheitsliebe, Pflichttreue, die keinerlei Rücksichten kennt, Bescheidenheit, welche die Erinnerung an das Ich verloren hat, Dienstwilligkeit, der kein Opfer zu gross erscheint. Dies das Bild des uns so plötzlich Entrissenen, wie wir ihn kannten, wie wir ihn liebten, und wie er in unserem Gedächtnisse fortleben wird!

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Heimgegangenen zu ehren.

---

[1]) Die Mitglieder der Gesellschaft wollen das beiliegende, von Julius Ehrentraut gezeichnete Portrait von den Angehörigen und Freunden des Dahingeschiedenen als ein Gedenkblatt annehmen.

Der Vorsitzende theilt mit, dass der Vorstand dem langjährigen Ehrenmitgliede der Gesellschaft, Hrn. Geh. Rath Prof. H. Kopp in Heidelberg, zu seinem am 30. October gefeierten 70. Geburtstage folgendes Beglückwünschungstelegramm übersandt habe:

»Dem scharfsinnigen Forscher auf dem Gebiete der Chemie und Physik, dem ruhmvollen Begründer der physikalischen Chemie, dem geistreichen chemischen Geschichtsschreiber, dem hochgeschätzten Ehrenmitgliede und ehemaligen Präsidenten der Deutschen chemischen Gesellschaft,

HRN. HERMANN KOPP,

an seinem 70. Geburtstage herzlichen Glückwunsch und Gruss«.

Darauf ist nachstehendes Antwortschreiben eingelaufen:

An den Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Heidelberg, 3. November 1887.

»Herzlichst danke ich dem geehrten Vorstande der Deutschen chemischen Gesellschaft für die freundlichen Wünsche, welche derselbe mir zu meinem 70. Geburtstage ausgesprochen hat. Mit den besten Wünschen für das Blühen und das Gedeihen der Gesellschaft und der Bitte, mir wohlwollende Gesinnung zu bewahren,

hochachtungsvollst und ganz ergebenst

Hermann Kopp.«

Noch lenkt der Vorsitzende die Aufmerksamkeit der Versammlung auf eine Reihe von Präparaten, welche Hr. R. Nietzki in Basel im Laufe seiner in Gemeinschaft mit Hrn. Th. Benckiser ausgeführten schönen Untersuchung »über die Synthese von Benzolderivaten mittelst Kohlenoxyd und Kalium« (vergl. diese Berichte XVIII, 499a und 1833b) dargestellt hat.

Von dem Kaliumsalz der Nitranilsäure ausgehend, sind die genannten Forscher bekanntlich zu dem Trichinoyl oder Perchinon $C_6O_6 + 8H_2O$, gelangt, welches ihnen alsdann den Uebergang zu dem Hexaoxybenzol $C_6(OH)_6$, dem Tetraoxychinon $C_6(OH)_4O_2$, dem Dioxydichinoyl $C_6(OH)_2O_4$, — identisch mit der Rhodizonsäure — und zu der Krokonsäure $C_5H_2O_5$ gestattet hat.

Die höchst interessanten Präparate seien ihm von Hrn. Nietzki zugesendet worden; er glaube den Mitgliedern der Gesellschaft einen Dienst zu erweisen, indem er sie hier zur Ansicht vorlege.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Williams, Dr. J. Francis, Kalb, G., Göttingen;
Schwechter, Eduard, Halle a/S.;
Krone, Werner, München;
Küttner, Sebastian, Heidelberg;
Gusnar, Alfred v., Schröpffer, G., Berlin;
Bieler, Kurt, Bankau bei Danzig;
Meyerowitz, Louis, Hobein, Dr. Max, München;
Löhr, Richard, Goslar a/H.;
Guerry, Charles, Roanne (Loire);
Baffrey, Jules, Josephsthal-Kosmanos;
Smith, J. W., Walpole, Mass., U. S. A.;
Crafts, Professor J. M., Paris;
Bueb, Dr., Bruchsal;
Richards, Edgar, Washington.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Hausskmecht, Georg, Stumpfe Biel 15 I, Göttingen (durch V. Meyer und R. Leuckart);
Tornero, Director Juan, Valparaiso [Chile] (durch G. Schüler und S. Kleemann);
Kling, Archibald, Macintyre, Alfred E., chem. Laboratory Andersonian Buildings, Glasgow (durch W. Dittmar und A. Brown);
Haberland, Hermann, Maxstrasse 4, Würzburg (durch E. Fischer und W. Wislicenus);
Hausskmecht, Willy, Untere Masch 21, Burden, Henry, Hospitalstr. 3 A, Göttingen (durch V. Meyer und P. Jannasch);
Frey, Carl, Curchod, Alfred, Ecole de chimie, Genève (durch C. Graebe und S. Levy);
Bröckelmann, Carl, Luitpoldstrasse 5 I, München (durch E. Bamberger und L. Claisen);
Neugebauer, Adolf, Schweinfurterstr. 3, Würzburg (durch E. Fischer und W. Wislicenus);

Reese, Dr. Ludwig, Fürstenstrasse 7, Leipzig (durch E. Drechsel und F. Tiemann);

Tauber, Dr. E., Universitätsstr. 38, Strassburg i/E. (durch Eug. Sell und F. Tiemann);

Mettegang, Johannes, Landhausstr. 7, Heidelberg (durch A. Bernthsen und J. Rosenberg);

Mulliken, Samuel P., Assist. a. chem. Labor., Cincinnati, Ohio, U. S. A. (durch A. W. Hofmann und T. H. Norton);

Rothschild, J. W., Mauerstrasse 28 III, Berlin *W* (durch S. Gabriel und J. Biedermann);

Pässler, Richard, technologisches Institut, Würzburg (durch L. Medicus und A. Roder);

Hoff, H. J. van't, Oestzeedyk, Rotterdam (durch J. H. van't Hoff und A. E. Hollemann).

Herr F. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 13. November 1887.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

572. Hjelt, Edv. Grundzüge der allgemeinen organischen Chemie. Berlin 1887.

573. —. Grunddragen of allmänna organiska kemin. 2. Auflage. Helsingfors 1887.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	A. Pinner.

Protocoll der Vorstands-Sitzung
vom 13. November 1887.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, M. Dennstedt, S. Gabriel, J. F. Holtz, G. Krämer, H. Kunheim, H. Landolt, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, E. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus und W. Will.

1. Die Sitzungstage der Gesellschaft für das Jahr 1888 werden festgestellt. Die erste Sitzung im Jahre 1888 soll am 9. Januar stattfinden.

2. Der Vorsitzende berichtet unter Vorlegung des Actenmaterials über den Ausfall der Prüfung, welchen die am 12. Juni 1887 ernannte, sub 2 im Protocoll der Vorstands-Sitzung von diesem Tage angeführte

Commission in Angelegenheiten der Beschwerde des Hrn. A. Claus in Freiburg i/Br. über die Publications-Commission angestellt hat.

Der Vorstand schliesst sich der Ansicht der Commission, welche die Beschwerde für unbegründet hält, an und beauftragt das Secretariat, den Beschwerdeführer hiervon in Kenntniss zu setzen.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann. Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

618. T. E. Thorpe und A. P. Laurie: Ueber das Atomgewicht des Goldes.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

In einer der »Chem. Society« vorgelegten Mittheilung (*Chem. Soc. Trans.* 1887, 565) theilten wir die Resultate einer Reihe von Atomgewichtsbestimmungen des Goldes mit, in denen wir die Beziehungen zwischen Goldkaliumbromid, Goldsilber und Goldsilberbromid zu Grunde legten. Die Methode, die wir gebrauchten, bestand darin, dass wir das Goldkaliumbromid hoch genug erhitzten, um das Salz in ein Gemenge von Gold und Kaliumbromid zu verwandeln und dann das Verhältniss von Gold und Kaliumbromid in dem zerlegten Salze zu bestimmen. Acht auf diese Weise ausgeführte Bestimmungen ergaben als endlichen Werth: Au = 196.876 (Wasserstoff 1). Hierauf wurde die Menge des Silbers bestimmt, die nöthig war, um das Kaliumbromid des zerlegten Salzes in Silberbromid zu verwandeln, und so wurde ein zweiter Werth für Gold aus dem Verhältniss von Gold zu Silber erhalten. Neun Versuche ergaben als Schlussresultat: Au = 196.837. Dann wurde das gebildete Silberbromid gewogen und, indem das Gewicht des Bromsilbers mit dem des Goldes verglichen wurde, ein dritter Werth für Gold erhalten. Acht in dieser Weise ausgeführte Bestimmungen ergaben für Gold 196.842. Das Mittel der drei Reihen ist 196.852, eine Zahl, die wir in Folge dessen als den wahrscheinlichsten Werth für das Atomgewicht des Goldes annahmen.

Während unsere Untersuchungen im Gange waren, veröffentlichte Hr. Gerhard Krüss eine Mittheilung über denselben Gegenstand[1]).

[1]) Diese Berichte XX, 205.

Hr. Krüss bediente sich ebenfalls des Goldkaliumbromids, jedoch hängt, wie wir in unserer Mittheilung gezeigt haben, die Gültigkeit dieser Methode, das Salz zu behandeln, von der Annahme ab, dass es durch Erhitzen absolut wasserfrei gemacht werden kann, ohne dabei Brom zu verlieren, und dass es so wenig hygroskopisch ist, dass es gewogen werden kann, ohne dass man dabei Gefahr läuft, dass die Substanz Feuchtigkeit anzieht. Wir hatten uns davon überzeugt, dass keine dieser beiden Bedingungen erreicht werden kann, und hatten deshalb unsern Arbeitsplan so eingerichtet, dass wir die Nothwendigkeit, das Goldkaliumbromid zu trocknen oder das Gewicht desselben zu bestimmen, umgingen. Wir zeigten auch, als wir Hrn. Krüss' Versuche besprachen, dass seine Resultate nothwendigerweise durch diese Umstände beeinflusst sein mussten und dass der von ihm gefundene Werth: Au = 196.64 wahrscheinlich zu niedrig ist.

In einer kürzlich veröffentlichten Mittheilung[1]) giebt Hr. Krüss die Gegenwart von freiem Gold in seinem Goldkaliumbromid zu, behauptet aber, dass freies Gold stets in dem Doppelsalze vorhanden sei und dass es selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht zu entfernen sei. Nach Hrn. Krüss scheint die Menge des freien Metalles vollkommen constant zu sein, da nach drei- oder selbst achtmaligem Umkrystallisiren die Gesammtmenge des freien oder gebundenen, in dem Doppelsalze enthaltenen Goldes immer dieselbe war. Nichtsdestoweniger blieben, wenn das Doppelsalz mit Wasser behandelt wurde, geringe Quantitäten freien Goldes ungelöst zurück.

Selbstverständlich kann unter gewissen Umständen freies Gold erhalten werden, wenn man das Goldkaliumbromid in Wasser auflöst. Die Lösung braucht blos eine kurze Zeit der Luft ausgesetzt zu bleiben; so scheiden sich, einfach durch das Hineinfallen von atmosphärischem Staub veranlasst, geringe Mengen von Gold allmählich an der Oberfläche der Flüssigkeit aus in Gestalt der »Flitterchen«, die Hr. Krüss beschreibt. Organische Substanz in dem destillirten Wasser wirkt in derselben Weise. Ebenfalls scheidet sich, wenn man durch Papier filtrirt, sofort eine geringe Menge des Metalles ab. Jedoch ist die Einwirkung von organischen Substanzen auf Goldlösungen so allgemein bekannt, dass man wohl bei einer Untersuchung dieser Art diesen Umstand nie aus dem Gesicht verlieren sollte.

Da nun Hr. Krüss nicht im Stande war, ein reines Präparat des Doppelsalzes zu erhalten, nimmt er an, dass wir dazu ebenfalls nicht im Stande waren. Unser Goldkaliumbromid muss nach seiner Meinung nothwendigerweise freies Gold und zwar bis zu einem Gehalte von 0.0499 pCt. enthalten haben. Gerade diese Zahl erhält er,

[1]) Diese Berichte XX, 2365.

indem er eine gewogene Menge seines eigenen Präparates in Wasser auflöst und die Menge des ungelösten Goldes wägt. Er nimmt an, dass die Menge des reducirten Goldes in allen Präparaten des Goldkaliumbromids dieselbe ist, ohne dabei auf die Bedingungen der Darstellung irgendwie Rücksicht zu nehmen. Eine Correction von diesem Belang bringt er alsdann bei unsern Resultaten an, wodurch dieselben mit seinen eigenen in genügende Uebereinstimmung gebracht werden. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass Hr. Krüss zuvor seine eigenen Beobachtungen ebenso behandelt hat, und dass er dadurch die Resultate seiner Analyse des Goldkaliumbromids in bessere Uebereinstimmung mit den Zahlen gebracht hat, die er durch die Analyse des neutralen Chlorides gefunden hat, und die durch keine Reductionswirkungen von organischen Substanzen beeinflusst zu sein scheinen.

In der That ist es keineswegs schwierig, das Doppelbromid frei von einer irgendwie bemerkbaren Quantität von freiem Gold zu erhalten, wenn man nur die nöthigen und in die Augen fallenden Vorsichtsmaassregeln beobachtet. Wir glauben nun, solche Vorsichtsmaassregeln getroffen zu haben. Wenigstens können wir versichern, dass wir oft Mengen von 8—19 g unserer Präparate in Wasser aufgelöst haben, ohne dass die geringste Spur von freiem Gold bemerkbar gewesen wäre. Selbst wenn wir die Möglichkeit einer Reduction durch den atmosphärischen Staub nicht gekannt hätten, so würde doch die Art, in der wir arbeiteten, die Wirkung auf ein Minimum reducirt haben.

Wir können natürlich nicht behaupten, dass wir den Staub ganz ausgeschlossen haben. Ganz gewiss ist es aber, dass in keinem unserer Präparate so viel freies Gold vorhanden war, dass sich dadurch eine Differenz von 0.21 zwischen unseren eigenen und Krüss' Schlussresultaten erklären liesse. Soweit also nach der augenblicklichen Sachlage sich schliessen lässt, weichen wir ganz und gar von Hrn. Krüss' Schlussfolgerung ab, dass der niedere Wert von 196.64 als der richtigere Ausdruck für das Atomgewicht des Goldes anzusehen ist.

Wir haben sogar Grund, zu glauben, dass auch unsere Zahl noch zu niedrig sein mag. In der letzten Versammlung der »British Association« hat Hr. Prof. Mallet, von der Universität Virginia, eine vorläufige Mittheilung gemacht über die Untersuchung, die er über diese Frage im Gange hat. Genauere Mittheilungen über seine Methode hat er noch nicht veröffentlicht, jedoch kündigt er an, dass die bisher erhaltenen Resultate dahin deuten, dass das Atomgewicht des Goldes sicher nicht unter 196.8 liegt.

619. O. Loew: Ein neuer Beweis für die Zuckernatur der Formose.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter denjenigen Substanzen, welche sich bereits durch Kochen ihrer wässerigen Lösung langsam zersetzen, giebt es keine, welche hierbei Furfurol liefern — ausgenommen die Zuckerarten. Förster hat zuerst die Leichtigkeit der Furfurolbildung beim Kochen von Zuckerlösungen nachgewiesen, er hat ferner gezeigt, dass bei Gegenwart von Säuren die Furfurolmenge sich steigert und hat den Furfurolgehalt gegohrner Getränke auf einfache Weise erklärt [1]). Er hat ferner im salzsauren Anilin ein vorzügliches Reagens auf Furfurol kennen gelehrt und er fand auch, dass angesäuerte Zuckerlösungen schon bei 70° Furfurolbildung erkennen lassen.

Die Fähigkeit, Furfurol zu geben, besitzt nun die Formose in höherem Grade als irgend eine andere bekannte Zuckerart. 10 g Formose wurden in 1 L Wasser gelöst, die Lösung längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, dann die schwach sauer gewordene Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses bei gewöhnlicher Temperatur auf ein kleines Volum verdunsten lassen, mit Alkohol und Anilin und darauf mit wenig Salzsäure versetzt — es trat die für Furfurol specifische Nuance der Rothfärbung in intensivem Grade auf. Weit grössere Mengen von Furfurol lassen sich jedoch erhalten, wenn man eine 4—8 procentige Lösung der Formose mit einem Procent Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade digerirt oder der Destillation unterwirft. Der hierbei auftretende Furfurolgeruch ist äusserst intensiv, weit stärker als bei den anderen Zuckerarten.

Nun steht aber Furfurol ($C_5H_4O_2$) mit Lävulinsäure ($C_5H_8O_3$) in einem nahen Zusammenhang, wie schon die Pyrrolbildung aus Lävulinsäure erkennen lässt [2]), und es ist daher die Folgerung nahe liegend, dass hier das Furfurol die Lävulinsäure vertritt.

Wenn Tollens die Lävulinsäurebildung als Characteristicum für Zuckerarten aufstellt, so kann ich dasselbe für die Furfurolbildung beanspruchen! Die Formose kann gar nicht anders als ein wahrer Zucker aufgefasst werden, wenn sie auch mit Dextrose in keinem näheren Zusammenhange steht. Jeder, der sich vorurtheilsfrei mit diesem Körper beschäftigt, wird zu demselben Schlusse kommen. Unter allen bis jetzt bekannten Zuckern ist dieser der am leichtesten veränderliche; schon Trocknen bei 100° verwandelt ihn langsam unter Wasserabspaltung und Bräunung in ein bitter schmeckendes Product.

---

[1]) Diese Berichte XV, 323.

[2]) Knorr, Diese Berichte XIX, 46.

Auch Alkalien und alkalische Erden wirken aussergewöhnlich rasch verändernd darauf ein und es ist nicht zu verwundern, wenn Butlerow sowohl als Tollens aus Formaldehyd Zersetzungsproducte derselben erhielten. Tollens fand für sein gereinigtes Product die richtige Formel $C_6H_{10}O_5$ [1]). Der bittere Geschmack dieses Productes und diese Formel haben aber in Tollens nicht den so naheliegenden Gedanken erweckt, dass hier ein Saccharin, das Lacton einer Saccharinsäure vorliege, dessen Vorläufer ein wahrer Zucker sein müsse.

Ueber den Begriff Zucker wird man überhaupt so lange streiten, als man diesen Begriff nicht weiter fasst und mehrere Klassen von Zucker aufstellt. Die zwei Hauptklassen, die man bis jetzt annahm, nämlich die einfachen Zuckerarten und die Doppeläther derselben, müssen mehrere Unterabtheilungen erhalten. Da letztere sich nicht alle gleich gegen Phenylhydrazin verhalten, so kann man das Gegentheil auch nicht von den ersteren verlangen. Es ist ja leicht möglich, dass die zwei Wasserstoffatome, welche bei der Bildung der Phenylhydrazinverbindung der Dextrose einen Theil des Phenylhydrazins in Anilin und Ammoniak verwandeln (E. Fischer), von labileren Zuckercomplexen in Anspruch genommen werden können, wobei eine CHOH-Gruppe in CH_2 und Wasser verwandelt wird.

Sicherlich ist eine sehr grosse Anzahl von Zuckern ($C_6H_{12}O_6$) mit normaler Kette möglich. Man denke an die sogenannte physikalische Isomerie zwischen Gährungsmilchsäure und Fleischmilchsäure, zwischen Links- und Rechts-Weinsäure, an die Isomerie zwischen Fumar- und Maleïnsäure. Nach den genialen Ausführungen von Wislicenus erscheinen diese Isomerien leicht erklärlich. Diese sind chemischer Art und werden durch die abgeänderte Stellung derselben Gruppen an demselben Kohlenstoffatom bedingt, indem je nach dieser Stellung die Bindungen am benachbarten Kohlenstoff-Atom labilere oder stabilere werden. Während die 4 Valenzen am einzelnen Kohlenstoffatom an und für sich gleichwerthig sind, ist es für die gegenseitige Beeinflussung der an benachbarten Kohlenstoffatomen befindlichen Gruppen durchaus nicht gleich, welche Valenz dieser Kohlenstoffatome mit einer gewissen Gruppe verbunden ist.

Es lässt sich voraussehen, dass von den Zuckern $C_6H_{12}O_6$ mit normaler Kette zum mindesten 30 Isomere existiren müssen [2]).

---

[1]) Ich habe die früheren Versuche von Tollens nachgemacht und kann diese Formel als richtig bestätigen; jener Körper ist freilich kein Kohlehydrat mehr — das ist ebenfalls richtig!

[2]) Ich habe nur die eclatanteren Fälle berücksichtigt; jedenfalls existiren noch mehr. Manche von diesen Zuckern werden von einander vielleicht nur durch das Verhalten zum polarisirten Licht unterscheidbar sein.

Ausser den gut charakterisirten Zuckerarten von der Formel $C_6H_{12}O_6$: Dextrose, Lävulose, Galactose, Sorbin und Eucalyn sind bereits als weitere Zuckerarten zu berücksichtigen: der optisch inactive Zucker, der als Spaltungsproduct aus dem Sinistrin neben Lävulose erhalten wird, ferner der aus dem Holzgummi (der Birke, Buche etc.) durch Säuren gebildete Zucker, die beiden Zucker, welche Emil Fischer kürzlich aus Bibromakroleïn erhielt, ferner die Formose und Pseudoformose. Gewisse Anzeichen lassen mich schliessen, dass aus dem Formaldehyd noch ein dritter Zucker erhalten werden kann [1]).

Als allgemeine Characteristica für einen Zucker müssen wir verlangen:

1) Süssen Geschmack. 2) Starke Reductionsfähigkeit. 3) Leichte Veränderlichkeit durch verdünnte Alkalien. 4) Bildung einer zugehörigen Saccharinsäure respective deren Lacton durch Einwirkung von Aetzkalk. 5) Verbindungsfähigkeit mit Wasserstoff und Blausäure und Bildung eines Osazones. 6) Bildung von Huminsubstanz durch Säuren.

In zweiter Linie kommen in Betracht:

1) Bildung von Furfurol resp. Lävulinsäure durch verdünnte Säuren. 2) Gährfähigkeit. 3) Die Zusammensetzung der Osazone (ob diese O_3 oder O_4 enthalten).

Sämmtliche obige Hauptmerkmale finden wir bei der Formose.

Die einfachen Zucker lassen sich eintheilen in A. Solche mit 5 Atomen Kohlenstoff (Arabinose) und B. Solche mit 6 Atomen Kohlenstoff. Letztere zerfallen wieder in 1) Solche mit 4 und 2) Solche mit 5 Hydroxylgruppen. Von den ersteren ist bislang nur der Isodulcit bekannt, dessen Natur von Emil Fischer näher aufgedeckt wurde. Letztere zerfallen wieder in solche, welche Osazone mit O_3 liefern (Formose) und solche, welche Osazone mit O_4 geben. Diese Gruppe wieder zerfällt in gährfähige und nicht gährfähige (Galactose).

Einzelne Chemiker wollen als Kohlehydrate nur Dextrose, Lävulose und Galactose, ferner deren Doppeläther und die davon abstammenden höheren Polymeren (Stärke, Inulin, Cellulose etc.) gelten lassen, es ist dieses ein Standpunkt, der sich mit den Fortschritten der Chemie nicht mehr vereinbaren lässt. In einem kürzlich erschienenen Artikel [2]) wird dieser zwar noch energisch vertreten, allein dieser Artikel ist so voll Irrthümer, dass er wohl nicht als entscheidend betrachtet werden kann.

---

[1]) Wahrscheinlich ist auch der von Tiemann aus Glycosamin und der durch Inversion von Trehalose erhaltene Zucker (Dragendorf) verschieden von Dextrose.

[2]) Diese Berichte XX, 2614.

In Folgendem seien einige Irrthümer des Artikels hervorgehoben:

Es ist ein Irrthum, dass die Phenylhydrazinverbindung eines Zuckers kein sicheres Mittel sei, dessen Moleculargrösse zu bestimmen. Dieses Mittel ist im Gegentheil ebenso vorzüglich, als die Ueberführung eines Zuckers in eine zugehörige ein- oder zweibasische Säure und Emil Fischer hat dieses Mittel mit vollem Rechte benutzt, um die Moleculargrösse des Sorbins festzustellen.

Es ist ein Irrthum, dass man nicht auf eine Keton- oder Aldehydgruppe in der Formose schliessen könnte; es ist irrig, dass sich weder Wasserstoff noch Blausäure addire. Das Wasserstoffadditionsproduct ist syrupös (der Mannit hat jedenfalls noch sehr viele Isomere!) und das unter starker Wärmeentwicklung sich bildende Blausäureadditionsproduct unterliegt allzuleicht weiteren Veränderungen, als dass glatte Umwandlung in nahe stehende Verbindungen erwartet werden kann. Die Bildung eines Osazones und die überaus starke Reductionsfähigkeit für Fehling's Lösung dürfen wohl auch als Beweise für Keton-Alkohol- resp. Aldehydalkoholgruppen aufgefasst werden können.

Es ist ein Irrthum, dass die Formose dem Inosit eher vergleichbar sei als die Dextrose. Der Inosit gehört bekanntlich seit Maquenne's schönen Untersuchungen der Benzolreihe an, er reducirt Fehling's Lösung nicht. Die Formose aber liefert bei der Oxydation keine Benzolderivate.

Es ist ein Irrthum, dass die Reaction von Molisch nichts beweise. Nur die Eiweisskörper geben nach Seegen ähnliche Reactionen, um diese kann es sich aber in unserem Falle doch nicht handeln.

Es ist ein Irrthum, zu glauben, dass die Pflanzen ein »Misstrauensvotum« gegen die Zuckernatur eines Körpers ausdrücken wollen, wenn sie kein Stärkemehl daraus bilden. Arthur Meyer fand, dass Milchzucker und Raffinose den Pflanzen zugeführt keine Stärke erzeugen. Sind sie desshalb vielleicht keine Zuckerarten? [1]). Maltose kann von Dahlia variabilis, aber weder von Syringa vulgaris noch Beta vulgaris zur Stärkebildung verwendet werden — und doch steht Maltose der Dextrose und Stärke so nahe! Compositen können aus Lävulose viel, aus Galactose kein Stärkemehl bilden. Aus Galactose können überhaupt nur sehr wenige Pflanzen (Sileneen) Stärkemehl erzeugen. Dulcit konnte von 8 untersuchten Pflanzen nur von einer (Evonymus europaeus) zur Stärkebildung verwendet werden. Diese von Arthur Meyer gefundenen Thatsachen beweisen doch zur Genüge, dass man von einigen solchen Versuchen an Pflanzen

---

[1]) Sollten denn diese Thatsachen im Pflanzenphysiologischen Institut zu Göttingen ganz unbekannt sein?

noch nichts gegen die Kohlehydratnatur eines Körpers folgern kann. Die Formose giebt sonst ein vorzügliches Nährmittel für die Pflanzen[1]) ab, besonders Schimmelpilze gedeihen ganz aussergewöhnlich gut damit, und diese Pilze bilden daraus ausser Eiweiss und Fett doch auch ein Kohlehydrat — ihre Cellulose! Möchten Tollens und seine Schüler recht gut von Formaldehyd und ameisensaurem Kalk gereinigte Formose gründlich in pflanzenchemischer Hinsicht prüfen, sie werden dann überraschende Resultate beobachten!

Schliesslich sei noch auf einen recht charakteristischen Umstand hingewiesen. In jenem Artikel (S. 2616) wird eine lange Reihe von Kohlehydraten angeführt, welche alle von Tollens und seinen Schülern auf die Fähigkeit, Lävulinsäure zu geben, geprüft wurden, eine Reihe, welche bei genauer Betrachtung sich eben doch nur auf drei reducirt. Denn Derjenige, der weiss, dass Dextrose mit Salzsäure zersetzt Lävulinsäure giebt und ferner, dass Stärkemehl, Dextrin oder Maltose mit Salzsäure leicht in Dextrose übergehen — der wird auch logisch folgern können, dass Maltose, Stärkemehl und Dextrin Lävulinsäure geben müssen und er wird sowohl ein specielles Experiment, als auch specielle Aufzählung unter den Lävulinsäure liefernden Kohlehydraten für überflüssig halten. Diess mein letztes Wort in dieser Sache!

München, Pflanzenphysiologisches Institut.

---

620. G. v. Knorre und P. Olschewsky: Beiträge zur Kenntniss der antimonsauren Salze.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer früheren Arbeit[2]) über den gleichen Gegenstand hatten wir die Verbindungen der Antimonsäure mit Kalium und Natrium einer eingehenden Untersuchung unterworfen und dabei speciell die Art der Bindung des in den antimonsauren Salzen enthaltenen Wassers zu ermitteln gesucht. Wir fanden übereinstimmend mit den älteren Angaben bei dem gummiartigen antimonsauren Kali das Verhältniss von Antimon zu Kalium wie 1 : 1, konnten aber die Frage, ob und wie viel Wasser chemisch gebunden ist, durch Bestimmung des Wassergehaltes bei verschiedenen Temperaturen nicht mit Sicherheit beant-

[1]) In dem betreffenden Artikel wird »Nichtstärkebildung« schlechthin mit »Nichtaufnahme« identificirt!

[2]) Diese Berichte XVIII, 2353.

worten. Dasselbe Resultat bezüglich der Wasserbindung ergab sich auch beim sauren antimonsauren Kali, in welchem wir in Uebereinstimmung mit Heffter das Verhältniss von Kalium zum Antimon wie 2 : 3 fanden. Dagegen führten die Ergebnisse der Trockenversuche beim Natriumsalz dazu, dasselbe als ein saures Salz der Pyroantimonsäure (nämlich als $Na_2 H_2 Sb_2 O_7 + 6 H_2O$ resp. als $Na_2 H_2 Sb_2 O_7 + 5 H_2O$ im lufttrockenen Zustande) aufzufassen.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit haben wir uns zunächst mit dem Studium des von Frémy beschriebenen körnigen antimonsauren Kalis befasst. — Die Darstellung des Salzes erfolgte nach den Angaben von Frémy[1]), Brunner[2]) und Reynoso[3]).

Frémy giebt zwei Methoden an. Nach der ersten schmilzt man in einem Silbertiegel Antimonsäure oder gummiartiges antimonsaures Kali mit dem dreifachen Gewicht Aetzkali und setzt das Glühen so lange fort, bis sich die Masse in Wasser auflöst. Beim Eindampfen dieser Lösung entstehen warzige Krystalle eines zerfliesslichen Salzes, welchem nach Frémy die Formel $K_4 Sb_2 O_7$ zukommt. Behandelt man dasselbe mit kaltem Wasser, so soll sich unter Abscheidung von Kali körniges antimonsaures Kali von der Zusammensetzung $K_2 Sb_2 O_6 + 7 H_2O$ bilden.

Unsere zahlreichen Versuche, nach dieser Methode körniges Salz darzustellen, waren erfolglos. Die beim Eindampfen der alkalischen Lösung erhaltene zerfliessliche Masse löste sich beim Behandeln mit kaltem Wasser bis auf einen geringen, wesentlich aus antimonsaurem Silber[4]) bestehenden Rückstand auf. Letzterer bildete kleine seidenglänzende Flitterchen, welche unter dem Mikroskop deutlich die Form von Oktaëdern zeigten. — Die alkalische Lösung ergab mit Natriumacetat versetzt flockige Niederschläge; kochte man dieselbe aber vorher auf und setzte nach dem Erkalten Natriumacetat hinzu, so zeigte der Niederschlag krystallinische Beschaffenheit. Da ein Gemisch von gummiartigem antimonsaurem Kali und Aetzkali auf Zusatz von Natriumacetat keinen flockigen, sondern sofort den bekannten krystallinischen Niederschlag erzeugte, so lag die Vermuthung nahe, dass in der ursprünglichen alkalischen Flüssigkeit eine andere Modification des antimonsauren Kalis vorhanden sei. Um dieses näher zu prüfen, wurde die erwähnte alkalische Lösung zur Entfernung des Silberantimoniats durch Glaswolle und Asbest filtrirt und darauf mit $1/2$ Volumen starken Alkohols versetzt. Die sofort milchig getrübte Flüssigkeit schied zunächst an den Wandungen des Gefässes kleine

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 34, 290 und 45, 209.

[2]) Dingl. polyt. Journ. CLIX, 356.

[3]) Compt. rend. XXXII, 644; Ann. Chem. Pharm. 80, 272.

[4]) Der Silbertiegel wird bei der Ausführung der Schmelze etwas angegriffen.

glänzende Kügelchen aus, welche sich später zu einer harzigen, zusammenhängenden Masse vereinigten. Durch mehrmaliges Auswaschen mit Alkohol wurde dieselbe weiss und undurchsichtig und nach längerem Trocknen im Exsiccator fest und leicht pulverisirbar. In kaltem Wasser löste sich das Product langsam aber reichlich auf. Eine im Verhältniss von 1 : 10 bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Lösung giebt mit geringen Mengen Natriumacetat versetzt eine wieder verschwindende Trübung, durch grössere Mengen jedoch fallen Flocken aus, die in vielem Wasser löslich sind. Kocht man die Lösung, so fällt das krystallinische Natriumsalz aus. — Eine verdünnte Lösung (1 : 100) zeigt mit Natriumacetat versetzt eine schwache Opalescenz; kocht man vorher auf, so entsteht nach dem Abkühlen der krystallinische Niederschlag. Auch schon durch 24 stündiges Stehen der verdünnten Lösung in der Kälte ist eine Zersetzung eingetreten, denn nun entsteht der krystallinische Niederschlag sofort, während die concentrirte Lösung (1 : 10) nach dieser Zeit in ihrem Verhalten gegen Natriumsalz keine merkliche Veränderung zeigt.

Die Analyse des durch Fällen mit Alkohol erhaltenen Productes ergab:

K_2O	18.83 pCt.
Sb_2O_5	61.56 »
H_2O	19.61 »
	100.00 pCt.

Das Verhältniss von $K_2O : Sb_2O_5$ ist gleich 1 : 0.96. Die Wasserabgabe des Salzes durch Trocknen bei höherer Temperatur siehe weiter unten in der Tabelle sub V. — Das gummiartige Salz enthält bei 100° getrocknet 3 Moleküle Wasser; der Glühverlust des soeben beschriebenen Salzes beträgt nach dem Trocknen bei dieser Temperatur 10.82 pCt., somit etwas weniger als 3 Molekülen (11.54 pCt.) Wasser entsprechen[1]).

Nach unseren Versuchen bezweifeln wir die Existenz des zerfliesslichen Salzes $K_4Sb_2O_7$, vielmehr dürfte dasselbe als ein Gemenge von Kaliumantimoniat mit freiem Kali aufzufassen sein; es gelang uns wenigstens nie, auf die von Frémy angegebene Art aus der zerfliesslichen Masse ein von Aetzkali freies Product zu erhalten, welchem die Formel $K_4Sb_2O_7$ zukäme. Es lässt sich auch von vornherein annehmen, dass sich allein durch Trocknen zwischen Fliesspapier der Ueberschuss von Kali nicht entfernen lässt.

---

[1]) Eine Untersuchung des flockigen Natriumniederschlages ergab ein von dem früher beschriebenen krystallinischen Natriumsalz verschiedenes Verhalten. Die Trockenversuche verwiesen auf eine Analogie mit dem gummiartigen Kalisalz; das Verhältniss von Base zu Säure war genau 1 : 1. In einer späteren Veröffentlichung soll darüber Näheres berichtet werden.

Eine Bestätigung für die Nichtexistenz des Salzes $K_4Sb_2O_7$ ergiebt sich auch aus folgendem Versuch:

Nach Rieckher[1]) bildet sich antimonsaures Kali, wenn man Antimonpentasulfid mit Aetzkali kocht und die entstehende Lösung von antimonsaurem und sulfantimonsaurem Kali unter fortwährendem Kochen so lange mit Kupferhydroxyd versetzt, bis aller Schwefel entfernt ist. Bei der Ausführung dieser Methode wurde bemerkt, dass sich im Filtrat von Schwefelkupfer nach einigem Stehen antimonsaures Kupfer ausschied. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung schied sich dann eine warzige, weisse Masse aus; die Mutterlauge[2]) wurde abgegossen und der Rückstand dreimal mit wenig kaltem Wasser behandelt, wobei er sich fast ganz auflöste. Der zurückbleibende Rest, auf verglühtes Porzellan gebracht, zerfloss an der Luft, wurde darauf fest und bildete schliesslich eine durchscheinende, gummiartige, zersprungene Masse.

Die Analyse ergab:

K_2O	18.28 pCt.
Sb_2O_5	61.02 »
H_2O	20.70 »
	100.00 pCt.

Das Verhältniss von $K_2O : Sb_2O_5$ ist 1 : 1.01. Es kann somit auch hieraus geschlossen werden, dass die Existenz des Salzes $K_4Sb_2O_7$ zu bezweifeln ist.

Die zweite, später von Frémy veröffentlichte Methode besteht darin; dass man eine wässerige Lösung von gummiartigem Salz unter Zusatz einiger Stückchen Aetzkali bis zur Krystallbildung verdampft, erkalten lässt und dann die alkalische Lösung von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen Salz abgiesst. Letzteres wird auf verglühten Porzellanplatten getrocknet und danach zur Entfernung des überschüssigen Kalis mit kaltem Wasser wiederholt gewaschen. (Bei der ersten Methode giebt Frémy an, dass erst durch die Behandlung mit kaltem Wasser die Bildung des körnigen Salzes erfolgt).

4 g gummiartiges antimonsaures Kali wurden bei Siedehitze in Wasser gelöst und mit 4 g Aetzkali in oben beschriebener Weise eingedampft; der Rückstand, auf verglühtem Porzellan getrocknet, erschien als weisses Pulver. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser ging der grösste Theil in Lösung. Das zurückbleibende Salz wurde Trockenver-

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. 145, 313.

[2]) Dieselbe gab mit Natriumacetat einen flockigen Niederschlag und zeigte im übrigen dasselbe Verhalten wie die nach der ersten Frémy'schen Methode erhaltene alkalische Lösung.

suchen unterworfen und ergab bei graphischer Darstellung der Resultate eine Curve, welche derjenigen des gummiartigen Salzes vollkommen entspricht. Das bei 100° getrocknete Präparat enthält noch 11.11 pCt. Wasser, also annähernd 3 Moleküle, wie dies auch beim gummiartigen Salz der Fall ist[1]).

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Ergebnisse:

K_2O	19.79 pCt.
Sb_2O_5	69.10 »
H_2O	11.11 »
	100.00 pCt.

Das Verhältniss von $K_2O : Sb_2O_5$ ist 1 : 1.03.

Nach dem Verfahren von Brunner trägt man in einen glühenden Tiegel nach und nach ein Gemenge aus gleichen Theilen Brechweinstein und Salpeter, erhält nach dem Verbrennen die Masse noch etwa ¼ Stunde bei mässiger Glühhitze in Fluss und laugt die erkaltete Schmelze mit warmem Wasser aus. Hierbei setzt sich ein schweres weisses Pulver ab; die Flüssigkeit wird decantirt, stark eingedampft und die daraus sich abscheidende teigartige Masse mit kaltem Wasser behandelt, wobei wiederum ein feinkörniges Pulver zu Boden fällt, welches mit dem zuerst erhaltenen vereinigt nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser das körnige Salz liefern soll. — Bei Anwendung dieser Methode liessen sich alle von Brunner erwähnten Erscheinungen wahrnehmen; indessen enthielten die erhaltenen Producte stets mehr Antimonsäure als dem Verhältniss von Base zu Säure wie 1 : 1 entspricht.

Drei von uns auf diese Weise dargestellte Salze zeigten folgende Zusammensetzung:

	I.		II.		III.	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.
K_2O	18.60	18.41	18.78	18.86	15.84	16.01 pCt.
Sb_2O_5	69.84	70.36	69.70	69.71	72.03	71.24 »
H_2O	11.56	11.23	11.52	11.43	12.13	12.75 »
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00 pCt.

I. $K_2O : Sb_2O_5 = 1 : 1.11$ (a) resp. 1 : 1.12 (b) (enthielt geringe Mengen an Silber).

II. $K_2O : Sb_2O_5 = 1 : 1.09$ (a und b) (zeigte einen geringen Kohlensäuregehalt).

III. $K_2O : Sb_2O_5 = 1 : 1.34$ (a) resp. 1 : 1.31 (b).

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2354.

Die Analysen wurden nach der Rose'schen Methode durch Glühen mit Chlorammonium ausgeführt. Ein vorheriges Abdampfen mit Salzsäure, wie beim gummiartigen Salz (vergl. die frühere Abhandlung), war nicht erforderlich. Die Differenzen im Wassergehalte bei ein und demselben Salze rühren davon her, dass die Analysen nicht zu gleicher Zeit ausgeführt wurden und die Substanzen beim Liegen an der Luft ihren Wassergehalt leicht ändern.

Aus den mitgetheilten analytischen Resultaten ergiebt sich, dass die Salze keine einheitlichen Producte, sondern wahrscheinlich Gemenge von antimonsaurem Kali mit mehr oder weniger saurem antimonsauren Kali sind; jedenfalls geht hieraus hervor, dass nach der Brunner'schen Methode nur schwierig reines, körniges antimonsaures Kali sich herstellen lassen dürfte.

Da in den bezüglichen litterarischen Angaben die Art des Tiegels nicht näher bezeichnet ist, so führten wir Versuche nicht nur im Silbertiegel, sondern auch im Porzellantiegel aus. Im ersten Falle fanden sich stets grössere oder geringere Mengen Silber, im letzteren Falle nicht unbedeutende Antheile Kieselsäure in der Schmelze, was allerdings die Reaction auf Natrium nicht beeinträchtigt, aber immerhin die Herstellung eines reinen Präparates nicht zulässt.

Trockenversuche wurden mit diesen Salzen wegen ihrer Unreinheit nicht angestellt.

Reynoso empfiehlt zur Darstellung des körnigen Salzes eine Lösung von Antimonoxyd in Kalilauge mit Kaliumpermanganat zu oxydiren.

Es wurden 10 g Antimonoxyd in Salzsäure gelöst, diese Lösung in mässig warme, concentrirte Kalilauge eingetragen und zu der auf 70 bis 80^0 erwärmten Flüssigkeit so lange Kaliumpermanganatlösung gegeben, bis die über dem sich bildenden Niederschlage von Mangansuperhydroxyd stehende Flüssigkeit grün gefärbt erschien. Durch tropfenweisen Zusatz von zurückbehaltener alkalischer Antimonoxydlösung wurde die Flüssigkeit entfärbt und darauf filtrirt. Nach starkem Eindampfen auf dem Wasserbade und 24stündigem Stehen entfernte man die Mutterlauge und reinigte das ausgeschiedene weisse Salz durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser. Das lufttrockene Salz hatte folgende Zusammensetzung:

K_2O	18.97 pCt.
Sb_2O_5	63.46 »
H_2O	17.57 »
	100.00 pCt.

Das Verhältniss von $K_2O : Sb_2O_5$ ist gleich 1 : 0.98. Die Trockenversuche siehe in der Tabelle sub IV.

Das Verhalten des so erhaltenen Productes stimmte mit einem Salze überein, welches aus zwei zu verschiedener Zeit von Schering[1]) käuflich bezogenen Präparaten hergestellt worden war und im Nachstehenden beschrieben ist. Die käuflichen Salze enthielten beträchtliche Mengen von Salpeter sowie Kaliumcarbonat beigemengt und wurden deshalb mehrmals mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der dabei verbleibende Rückstand bildete ein weisses, körniges Salz, welches sich in seinen Eigenschaften als durchaus verschieden vom gummiartigen erwies.

Das erhaltene Product ist in kaltem Wasser schwer löslich; 100 Theile Wasser lösen bei 20° 2.81 Theile (auf wasserfreies Salz berechnet). Das spec. Gewicht der gesättigten Lösung beträgt bei 18° 1.0263. Versetzt man die Lösung des Salzes gleich viel ob verdünnt oder concentrirt mit Natriumacetat, so entsteht immer sogleich der krystallinische Niederschlag.

Die Analyse der Salze lieferte folgende Resultate:

	Präp. I.		Präp. II.		
K_2O	18.95	18.90	18.82	18.80	pCt.
Sb_2O_5	64.01	64.30	64.32	64.36	»
H_2O	17.04	16.80	16.86	16.84	»
	100.00	100.00	100.00	100.00	pCt.

Das Verhältniss des Kalis zur Antimonsäure ist bei allen Analysen fast genau 1 : 1.

Das lufttrockene Präparat entspricht in seiner Zusammensetzung annähernd der Formel $K_2Sb_2O_6 + 5H_2O$[2]), welche 17.86 pCt. Wasser erfordert; das nach der Methode von Reynoso hergestellte Salz enthielt 17.57 pCt., bei den übrigen Salzen wurde in Folge längeren Liegens etwas weniger (16.8—17.0 pCt.) gefunden.

Die bei 100° getrockneten verschiedenen antimonsauren Salze[3]) ergaben bei weiterem Trocknen die in folgender Tabelle zusammengestellten Gewichtsabnahmen:

---

[1]) Auf eine schriftliche Anfrage theilte uns die chemische Fabrik von Schering mit, dass die Präparate von Trommsdorff in Erfurt bezogen seien.

[2]) Frémy giebt $K_2Sb_2O_6 + 7H_2O$ an.

[3]) I. und II. sind die aus den Schering'schen Präparaten dargestellten Salze,

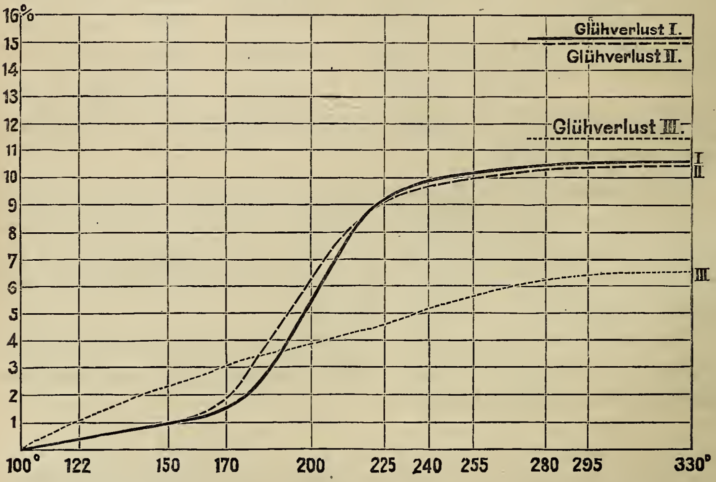
III. das aus I. erhaltene gummiartige Salz,

IV. das nach der Methode von Reynoso erhaltene Präparat und

V. endlich der bei der ersten Frémy'schen Darstellungsweise durch Fällen mit Alkohol erhaltene Körper.

Temperatur	I.	II.	III.	IV.	V.
122°	0.47	0.44	1.07	—	—
135°	—	—	—	0.41	1.71
150°	1.04	1.02	2.30	0.65	2.31
170°	1.64	1.80	3.03	1.55	3.63
200°	5.23	6.30	3.91	6.56	4.35
225°	9.26	9.12	4.62	—	—
240°	9.89	9.68	5.19	—	—
255°	10.09	9.91	5.59	—	—
280°	10.51	10.31	6.14	10.52	6.35
295°	10.66	10.49	6.38	—	—
330°	10.70	10.51	6.48	11.02	7.37
geglüht	15.18	15.02	11.43	—	10.82

Die Ergebnisse dieser Trockenversuche werden für die Salze I., II. und III. durch die nachstehenden Curven graphisch dargestellt:



Bei der Temperatur von 330° enthalten die Salze I. und II. noch 5.02 resp. 5.04 pCt. Wasser, also etwas mehr als einem Molekül Wasser entspricht (für $K_2Sb_2O_6 + H_2O$ berechnen sich 4.17 pCt.) während Frémy irrthümlicherweise angiebt, dass schon bei 200° nur ein Molekül vorhanden ist.

Man kann also annehmen, dass ein Molekül Wasser in diesen Salzen chemisch gebunden ist; dieselben wären dann von der Pyroantimonsäure $H_4Sb_2O_7$ abzuleiten und würden dem Natriumpyro

antimoniat (vergl. diese Berichte XVIII, 2359) vollkommen entsprechen. Das lufttrockene Präparat wäre demnach aufzufassen als $K_2H_2Sb_2O_7 + 4 H_2O$.

Bei 100° getrocknet enthalten diese Salze genau 4 Moleküle Wasser, wie sich aus den folgenden Zahlen ergiebt:

	I.	II.
K_2O	19.53	19.24 pCt.
Sb_2O_5	65.29	65.74 »
H_2O	15.18	15.02 »
	100.00	100.00 pCt.

Das Verhältniss von $K_2O : Sb_2O_5 : H_2O$ ist in beiden Fällen 1 : 1 : 4.06.

Für $K_2H_2Sb_2O_7 + 3 H_2O$ berechnen sich 14.82 pCt. Wasser (das gummiartige Salz enthält bei 100° getrocknet bekanntlich nur 3 Moleküle).

Ueber Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz gegetrocknet enthielt Präparat I. 15.78 und Präparat II. 15.64 pCt. Wasser (4.31 resp. 4.27 Mol. H_2O). Glüht man die Salze mit Chlorammonium, so erfolgt alsbald constantes Gewicht, während das gummiartige antimonsaure Kali auch nach sehr oft wiederholtem (zwanzigmaligen) Glühen keine Gewichtsconstanz zeigte.

In heisser wässeriger Lösung scheint das Salz nicht beständig zu sein, denn dampft man eine heissgesättigte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, so bleibt gummiartiges Salz (III.) zurück. Letzteres hatte folgende Zusammensetzung:

K_2O	16.40 pCt.
Sb_2O_5	57.66 »
H_2O	25.94 »
	100.00 pCt.

Das Verhältniss von $K_2O : Sb_2O_5$ ist 1 : 1.03. Die Gewichtsabnahmen dieses Salzes beim Trocknen sind in der Tabelle sub III. angeführt (vergl. auch die Curve III.). Das bei 100° getrocknete Salz hatte die Zusammensetzung:

K_2O	20.20 pCt.
Sb_2O_5	68.37 »
H_2O	11.43 »
	100.00 pCt.

Das Verhältniss von $K_2O : Sb_2O_5 : H_2O$ ist 1 : 1 : 2.96; es kommt also dem Salze bei 100° (wie dem gummiartigen) die Formel $K_2Sb_2O_6 + 3 H_2O$ zu. Es ergab bei der Analyse auch nach 14 maligem Glühen mit Chlorammonium kein constantes Gewicht, was aber sofort nach

dem Eindampfen mit Salzsäure erfolgte. Ueber Schwefelsäure im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet, enthielt die Verbindung noch 12.3 pCt. Wasser (3.21 Mol.). Es entsteht also beim Behandeln von Kaliumpyroantimoniat mit heissem Wasser ohne Zweifel das gummiartige Salz.

Durch Eindampfen einer in der Kälte bereiteten Lösung von $K_2H_2Sb_2O_7 + 4H_2O$ im Vacuum wurde eine weisse Krystallmasse erhalten, welche sich nur träge in Wasser löste und mit Natriumacetat sofort einen krystallinischen Niederschlag lieferte.

Die Analyse ergab:

K_2O	18.36 pCt.
Sb_2O_5	62.45 »
H_2O	19.19 »
	100.00 pCt.

Das Verhältniss von $K_2O : Sb_2O_5$ ist genau 1 : 1.

Das feingepulverte Salz wurde im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und enthielt dann noch 17.6 pCt. Wasser ($K_2Sb_2O_6 + 5H_2O$ verlangt 17.85 pCt.).

Bei einem Theil dieser Arbeit haben wir uns der umsichtigen Beihilfe des Hrn. stud. R. Heise zu erfreuen gehabt, welchem wir hiermit unseren besten Dank aussprechen.

In der Folge gedenken wir uns mit anderen antimonsauren Salzen zu beschäftigen.

Berlin. Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

---

621. M. Conrad und W. Epstein: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Acetessigester und dessen Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester sich bildende Paraamidoacetessigester, $C_6H_{11}NO_2$, ist bereits mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen, die eine Entscheidung über seine Constitution herbeiführen sollten. Nach den von Collie[1])

[1]) Ann. Chem. Pharm. 226, 320.

gefundenen Thatsachen ist der Paraamidoacetessigester als β-Amidocrotonsäureester,

$$CH_3 . \underset{\cdot}{C} : CH . COOC_2H_5$$
$$NH_2,$$

oder aber als β-Imidobuttersäureester,

$$CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . CH_2 . COOC_2H_5$$
$$NH,$$

aufzufassen. Eine höchst merkwürdige und sehr unwahrscheinliche Reaction, die mit diesen Anschauungen gar nicht in Uebereinstimmung zu bringen ist, hat Brandes[1]) im Jahre 1866 beschrieben. Durch Einwirkung von concentrirtem, wässerigen Ammoniak auf Aethylacetessigsäuremethylester sollen nämlich zwei verschiedene Körper entstehen. Der eine bildet in Wasser lösliche Krystalle, die bei 83° schmelzen, der andere dagegen ist in Wasser unlöslich und flüssig. Das erstere Product wurde von Brandes als das »Methyldiacetamid« aufgefasst und ihm die Formel $C_5H_9NO_2$ zuerkannt; das letztere betrachtete er als Aethylmethyldiacetamid, $C_7H_{13}NO_2$. Bekanntlich hatte Geuther früher die Ansicht, dass der Acetessigsäuremethylester eine Säure — Methyldiacetsäure —, der daraus durch Natrium und Jodäthyl entstehende Aethylacetessigsäuremethylester der Aethylester dieser Säure sei. Einer solchen Auffassung entspräche allerdings die Beobachtung von Brandes, d. h. es müsste dann in der That beim Zusammenbringen von Ammoniak mit Aethylacetessigsäuremethylester nicht Methyl-, sondern Aethylalkohol austreten. — Als Geuther später diese Anschauungsweise nicht mehr aufrecht erhalten konnte, suchte Duisberg[2]) die Angaben von Brandes in anderer Weise plausibel zu machen. Nach ihm käme dem Aethylacetessigsäuremethylester die Formel

$$CH_2 : \underset{\cdot}{C} . CH_2 . COOCH_3$$
$$OC_2H_5$$

zu. Die Abspaltung von Aethylalkohol wäre dann nach folgender Gleichung möglich:

$$CH_2 : \underset{\cdot}{C} . CH_2 . COOCH_3 + NH_3$$
$$OC_2H_5$$
$$= CH_2 : \underset{\cdot}{C} . CH_2\ COOCH_3 + C_2H_5OH$$
$$NH_2.$$

Wenn auch dieses allen übrigen bekannten Thatsachen widersprechende Schema von keiner Seite sonst acceptirt worden ist[3]), so

[1]) Jenaische Zeitschr. 3, 35.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 213, 169.

[3]) Wir glauben darauf hinweisen zu müssen, dass Beilstein in seinem Handbuch das von Brandes erhaltene Oel, $C_7H_{13}NO_2$, als Aethylimido-

hielten wir es doch für wichtig, die Angaben von Brandes, die Geuther und seine Schüler zu solch unwahrscheinlichen theoretischen Folgerungen zwangen, auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Dabei hat sich, wie dies aus dem nachfolgenden experimentellen Theil hervorgeht, gezeigt, dass Brandes in dieser Beziehung sich getäuscht hat, resp. dass er nicht mit reinem Material operirte.

Amidoacetessigsäuremethylester, $CH_3 . C(NH_2) : CH . COOCH_3$.

Die Amidirung von Acetessigester und seiner Substitutionsproducte gelingt am besten durch Einleiten von Ammoniakgas in abgekühlten und mit etwa dem doppelten Volum Aether versetzten Acetessigester. Sehr vortheilhaft erweist es sich, in der Flüssigkeit gepulvertes Ammonnitrat zu suspendiren, wodurch die Absorptionsfähigkeit für Ammoniak erhöht wird. Als wir 4.9 g Acetessigsäuremethylester in ätherischer Lösung mit etwa 3 g Ammonnitrat versetzten und dann Ammoniak bis zur Verflüssigung des letzteren einleiteten, so erhielten wir nach zweitägigem Stehenlassen im verschlossenen Gefäss beim Verdunsten des Aethers 3.5 g einer festen, weissen Masse. Dieselbe konnte aus Weingeist umkrystallisirt werden, sie ist sublimirbar und schmilzt bei 85°.

	Ber. für $C_5H_9NO_2$	Gefunden
C	52.17	52.32 pCt.
H	7.83	7.85 »
N	12.17	12.35 »

Der so erhaltene Amidoacetessigsäuremethylester krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, stark glänzenden, centimeterlangen Prismen.

Amidoäthylacetessigsäuremethylester,
$CH_3 . C(NH_2) : C(C_2H_5) . COOCH_3$.

Versetzt man 11.6 g Acetessigsäuremethylester mit einer Lösung von 2.3 g Natrium in 25 g Methylalkohol, schüttelt einige Male um und giebt zu dem noch warmen Gemisch die berechnete Menge Aethyljodür, so tritt eine lebhafte Reaction ein, die nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet ist. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols erhält man auf Zusatz von Wasser ein Oel, das zwischen 186—188° übergeht und reiner Aethylacetessigsäuremethylester ist.

äthylidenessigester, $CH_3 . C(NH) . CH(C_2H_5) . COOCH_3$, auffasst, während er die für die Krystalle aufgeführte Formel $C_5H_9NO_2$ als unwahrscheinlich bezeichnet und die Vermuthung ausspricht, dass dieselben das Amid der Aethylacetessigsäure, $C_6H_9O_2 . NH_2$, seien.

Wird Aethylacetessigsäuremethylester in der oben angegebenen Weise mit Ammoniak behandelt, so erhält man als Rückstand der ätherischen Lösung eine ölige Flüssigkeit. Dieselbe erstarrt in einer Kältemischung zu weissen Blättchen, die nach dem Abpressen und wiederholten Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 36—37° schmelzen. Bei der Elementaranalyse erwies sich die Verbindung als Amidoäthylacetessigsäuremethylester:

	Ber. für $C_7H_{13}NO_2$	Gefunden
C	58.74	58.50 pCt.
H	9.09	9.00 »
N	9.79	9.87 »

Ausser dem Amidoäthylacetessigsäuremethylester war kein anderer Körper enstanden, und müssen wir die Angaben von Brandes entschieden als unrichtig bezeichnen. Wir können uns dieselben nur dadurch erklären, dass Brandes mit einem Aethylacetessigsäuremethylester operirte, der sehr viel Acetessigsäuremethylester enthielt, aus dem dann natürlich die vorher von uns beschriebene, bei 85° schmelzende Amidoverbindung resultirte. Das von Brandes beschriebene Aethylmethyldiacetamid, das sicherlich mit unserem Amidoäthylacetessigsäuremethylester identisch ist, konnte wahrscheinlich wegen geringer Verunreinigung nicht fest erhalten werden.

Beim Studium des Amidoacetessigesters schien uns die Frage, ob derselbe auch Natrium aufzunehmen im Stande ist, von allgemeinem Interesse zu sein. Versuche in dieser Richtung zeigten, das wirklich ein Natriumamidoacetessigester existirt, und dass derselbe mittelst Alkylhalogenverbindungen leicht in Amidoalkylacetessigester überzuführen ist.

Der Amidoacetessigsäureäthylester wurde nach Collie's Angaben dargestellt und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Der Schmelzpunkt des Esters liegt nach Collie bei 34°, wir fanden denselben bei 37°.

Amidomethylacetessigsäureäthylester,

$$CH_3 . \underset{\displaystyle NH_2.}{C} : C(CH_3) . COOC_2H_5$$

Drahtförmiges Natrium wird unter lebhafter Wasserstoffentwicklung von dem mit etwas Aether gemengten Amidoacetessigester aufgenommen. Es gelingt leicht, 1 Atom des Metalles in 1 Molekül Ester in Lösung zu bringen. Setzt man eine grössere Menge Aether hinzu und sorgt für gute Abkühlung, so entsteht Amidonatracetessigester als weisse, schleimige Masse. Diese Natriumverbindung reagirt lebhaft mit Jodmethyl unter Bildung von Jodnatrium. Nach kurzem Erhitzen auf

dem Wasserbade ist die Einwirkung vollendet und es scheidet sich jetzt auf Wasserzusatz eine oben aufschwimmende ätherische Schicht ab, die nach dem Verdunsten des Aethers eine weisse, feste Masse hinterlässt. Dieselbe ist in Aether, Alkohol und Ligroïn leicht löslich. Aus den Lösungen resultiren Krystalle von ziemlich scharfem Geruch und Geschmack, die merklich schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten und sich leicht sublimiren lassen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 52°.

	Ber. für $C_7H_{13}O_2N$	Gefunden
C	58.74	58.66 pCt.
H	9.09	9.26 »

Der Amidomethylacetessigsäureäthylester zersetzt sich durch Kochen mit Salzsäure sehr leicht in Chlorammonium und Methylacetessigester.

0.2927 g Substanz gaben 0.4592 g Platinsalmiak (berechnet 0.4534 g).

0.2294 g des Platinsalzes gaben 0.0599 g Platin.

	Ber. für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	43.79	43.81 pCt.

Durch diese Zersetzung ist die Annahme, dass das Natrium resp. das Methyl am Stickstoff gebunden sein könnte, ausgeschlossen. Wir haben ausserdem noch gasförmiges Ammoniak auf Methylacetessigsäureäthylester einwirken lassen und dabei constatirt, dass auch auf diesem Wege der nämliche Amidomethylacetessigester vom Schmelzpunkt 52° entsteht.

Amidoäthylacetessigester, $CH_3 . \underset{NH_2}{C} : C(C_2H_5) . COOC_2H_5$, dargestellt durch Einleiten von Ammoniakgas in Aethylacetessigester, bildet weisse Krystallblättchen, die bei 60° schmelzen. Diese Verbindung ist bereits von Geuther beschrieben.

In Diäthylacetessigester wurde wiederholt Ammoniak eingeleitet. Das erhaltene Oel zeigte aber den unveränderten Siedepunkt des angewandten Esters. Dieses Verhalten spricht dafür, dass die Amidoacetessigester als Amidocrotonsäureester und nicht als Imidobuttersäurederivate anzusehen sind. Eben dasselbe hat Kuckert[1]) noch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass er nicht nur aus Monomethylamin und Acetessigester Monomethylamidoacetessigester darstellte, sondern auch durch Anwendung von Diäthylamin einen Diäthylamidoacetessigester erhielt.

Auch der Dichloracetessigester giebt beim Einleiten von Ammoniak (unter Abkühlung mit Eis) keinen Amidoester, sondern

[1]) Diese Berichte XVIII, 618.

er zerfällt in bei 156° siedenden Dichloressigester und Acetamid. Das Acetamid wurde durch seinen Schmelzpunkt (78°) und durch die Analyse als solches erkannt.

Ber. für C_2H_5ON		Gefunden
C	40.68	40.31 pCt.
H	8.47	8.49 »

Die Zersetzung verläuft im Sinne der Gleichung:

$$CH_3.CO.CCl_2.COOC_2H_5 + NH_3 = CH_3.CONH_2 + CHCl_2.COOC_2H_5.$$

Vergleicht man die Schmelzpunkte der dargestellten Amidoacetessigester mit einander, so findet man, dass der Schmelzpunkt des Amidoacetessigsäureäthylesters durch Einführung der Methyl- und noch mehr der Aethylgruppe erhöht wird, während umgekehrt der Amidoacetessigsäuremethylester höher schmilzt als sein Aethyl-Substitutionsproduct. Es interessirte uns daher noch, den Fusionspunkt des Amidomethylacetessigsäuremethylesters zu bestimmen.

Amidomethylacetessigsäuremethylester,

$$CH_3.\underset{\substack{\cdot \\ NH_2.}}{C}:C(CH_3).COOCH_3$$

Der Methylacetessigsäuremethylester ist bereits von Brandes[1]) beschrieben worden. Wir stellten denselben nach dem jetzt üblichen Verfahren dar. Es sei nur erwähnt, dass hierbei — und ebenso bei der Darstellung der übrigen mono- und disubstituirten Acetessigsäuremethylester — das Natrium nicht in Weingeist, sondern in Methylalkohol gelöst werden muss, da sonst der Methylester in höherem oder geringerem Grade in Aethylester umgewandelt wird[2]).

Der erhaltene Amidoester gab bei der Analyse folgendes Resultat:

Ber. für $C_6H_{11}NO_2$		Gefunden
C	55.81	55.82 pCt.
H	8.53	8.58 »
N	10.85	11.23 »

---

[1]) Zeitschr. für Chemie 1866, 458.

[2]) Wir haben umgekehrt auch beobachtet, dass durch eine Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol der Acetessigsäureäthylester in die Methylverbindung übergeführt wird. Es sind dies Reactionen, auf die schon von verschiedener Seite aufmerksam gemacht wurde (Isbert, Ann. Chem. Pharm. 234, 160 und Purdie, diese Berichte XX, 1555). Hr. Purdie hat dies Kapitel einem besonderen Studium unterzogen, und haben wir daher die uns gelegentlich aufgestossenen Thatsachen nicht weiter untersucht.

Er schmilzt bei 58—59°, so dass sich für die Amidoester folgendes merkwürdige Verhalten der Schmelzpunkte ergiebt:

$CH_3 . C(NH_2) : CH . COOCH_3$ 85°
$CH_3 . C(NH_2) : C(CH_3) . COOCH_3$ 59°
$CH_3 . C(NH_2) : C(C_2H_5) . COOCH_3$ 37°
$CH_3 . C(NH_2) : CHCOOC_2H_5$ 37°
$CH_3 . C(NH_2) : C(CH_3) . COOC_2H_5$ 52°
$CH_3 . C(NH_2) : C(C_2H_5) . COOC_2H_5$ 60°.

Von den verschiedenen Derivaten des Acetessigesters wurde noch der Acetsuccinsäureester auf sein Verhalten gegen Ammoniak geprüft. Der hierbei resultirende Amidoacetsuccinsäureester,

$$\begin{array}{c} CH_2 . COOC_2H_5 \\ CH_3 . \underset{\displaystyle NH_2,}{C} : C . COOC_2H_5 \end{array}$$

bildet weisse, glänzende Prismen, die bei 72° schmelzen.

	Ber. für $C_{10}H_{17}NO_4$	Gefunden
H	7.91	7.83 pCt.
C	55.81	55.77 »
N	6.51	6.49 »

---

622. Lothar Meyer: Ueber Sauerstoffüberträger.

(Eingegangen am 7. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor vierundzwanzig Jahren stellte F. Kessler[1]) unter der Bezeichnung der »inducirten Sauerstoffübertragung« eine Reihe von theils von ihm selbst, theils von Anderen beobachteten Fällen zusammen, in welchen die Oxydation eines Stoffes durch einen zweiten durch die Gegenwart eines dritten erheblich beschleunigt wird. Als typisches Beispiel hebe ich aus diesen Beobachtungen die Hempel'sche Titrirung der Oxalsäure durch Uebermangansäure hervor, bei welcher bekanntlich die Farbe des Chamäleons um so schneller verschwindet, je mehr bereits von demselben zugesetzt wurde. Kessler zeigte, dass diese Beschleunigung der Reaction durch die Gegenwart des Manganoxydulsulfates bedingt wird, welches als Sauerstoffüberträger wirkt. Aehnliche Beobachtungen theilte um dieselbe Zeit A. Vernon-

---

[1]) F. Kessler, Pogg. Ann. 1863, 119, 218 ff.

Harcourt[1]) mit. Nach ihm wird Oxalsäure durch Chromsäure in der Kälte nur bei Gegenwart von Mangansulfat, für sich allein jedoch nicht oxydirt; ebenso die Oxydation von schwefliger Säure durch den Sauerstoff der Luft durch dasselbe Sulfat sehr beschleunigt. Vor einigen Jahren fand Heinr. Roessler[2]), dass durch die Gegenwart von Kupfervitriol die Oxydation der schwefligen Säure durch Luft in siedend heisser Lösung so erheblich abgekürzt werde, dass er darauf ein praktisches Verfahren zur Beseitigung der bei der Auflösung von Silber und anderen Metallen in concentrirter Schwefelsäure entstehenden schwefligsauren Dämpfe gründen konnte. Da Vorgänge dieser Art sowohl theoretisches wie praktisches Interesse bieten, habe ich Hrn. F. Binnecker[3]) veranlasst, eine Reihe von verschiedenen Metallsalzen auf die Fähigkeit, die Oxydation der schwefligen Säure zu beschleunigen, einer Prüfung zu unterziehen. Die Versuche wurden so angestellt, dass durch Lösungen von bekannter Concentration, die in Glaskolben im siedenden Wasserbade sich befanden, gleichzeitig aus einem Gasometer Sauerstoff und aus einem kupfernen Gefässe der von A. W. Hofmann[4]) beschriebenen Form schweflige Säure in möglichst gleichförmigem Strome eine bestimmte Zeit (in der Regel 4 Stunden) hindurch geleitet, dann die noch vorhandene schweflige Säure durch Kohlensäure verdrängt und schliesslich der Gehalt der Lösung an Schwefelsäure quantitativ bestimmt wurde. Von der gefundenen Menge derselben war natürlich, wo ein Sulfat untersucht wurde, die in demselben zugesetzte Schwefelsäure abzuziehen.

Weitaus am wirksamsten von allen untersuchten Salzen erwies sich Manganoxydulsulfat. Von $MnSO_4, 5H_2O$ 2.404 g in 200 ccm Wasser gelöst, d. i. ein Molekulargewicht in 20 Litern, lieferten in 4 Stunden sechsmal so viel an neugebildeter Schwefelsäure als das Salz enthielt, also $5H_2SO_4$ auf $1MnSO_4$. Aehnlich kräftig wirkte Manganchlorür, das unter entsprechenden Bedingungen ($MnCl_2, 4H_2O$ = 197,4 in 20 Litern) in gleicher Zeit 4.3 H_2SO_4 gab. Kupfervitriol wurde nach verschiedenen Richtungen untersucht und zunächst bestätigt, dass seine concentrirte Lösung das unlösliche rothe Chevreul'sche schwefligsaure Oxydoxydul, $Cu_3S_2O_6, 2H_2O$, liefert, die verdünntere dagegen grünes lösliches Salz, welches unter Abscheidung von einem Theile (etwa $^1/_8$) des Kupfers im metallischen

[1]) British Assoc. 34. Meeting, 1864; Communication to the sections p. 28: »On the Rate of Chemical Change«. Diese Abhandlung ist im Jahresberichte f. 1864 zwar erwähnt (S. 9), ihr Inhalt jedoch nicht wiedergegeben.

[2]) Dingl. pol. Journ. 1881, 242, 278.

[3]) Inaug.-Diss., Tübingen, 1887.

[4]) Diese Berichte XV, 2667.

Zustande wieder Vitriol bildet[1]). Bei gleichzeitigem Zutritt von Sauerstoff wurde viel Schwefelsäure gebildet, doch weniger als bei Anwendung des Mangansalzes. Um den Einfluss der Concentration der Lösung kennen zu lernen, wurde je 1/10, 1/20, 1/40 und 1/80 des Moleculargewichts ($CuSO_4$, $5H_2O$) = 248.8 g in 200 ccm gelöst, die gleiche Menge Sauerstoff (etwa 26 L) und schweflige Säure durchgeleitet und dabei auf je 1 Moleculargewicht des Salzes an neugebildeter Schwefelsäure: 0.24, 0.42, 0.80 und 0.56 H_2SO_4 gefunden. Im dritten Versuche mit einer 3.11 pCt.-Lösung (1 Moleculargewicht in 8 Litern) war also das Maximum der Wirkung des Salzes erzielt worden; die neugebildete Schwefelsäure betrug hier etwa neun Zehntel der im Salze enthaltenen. Die Wirkung war aber damit durchaus nicht erschöpft. Sehr lange fortgesetzte Versuche zeigten eine ziemlich regelmässige Zunahme der Schwefelsäure mit der Zeit, die bei der 3.11 pCt.-Lösung auf 1 Cu in Lösung durchschnittlich etwa 0.23 H_2SO_4, also nahezu 1/4 des Moleculargewichtes in der Stunde betrug. Um die Grenze zu finden, bei welcher die Wirkung aufhört, wurden Kupfervitriollösungen mit wachsenden Mengen Schwefelsäure versetzt und mit schwefliger Säure und Sauerstoff bei 100° C. behandelt. Erst in einer Lösung, welche 12.44 g oder 1/20 Moleculargewicht $CuSO_4$, $5H_2O$ im Liter und ausserdem etwa die zehnfache Menge der im Salze enthaltenen Schwefelsäure enthielt, wurde die Wirkung gering. Dem Kupfersulfat ähnlich, aber noch etwas kräftiger, wirkt das Chlorid und auch das Chlorür, trotz seiner Unlöslichkeit; etwas schwächer das Oxyd, Hydrat und sogar, wie schon Roessler angab, das Metall.

Nächst den Salzen des Kupfers wurden die des Eisens und Kobalts am wirksamsten gefunden, und zwar auch hier die Chloride etwas stärker als die Sulfate. Weniger, jedoch noch deutlich bemerkbar, wirkten die Sulfate von Nickel, Zink, Kadmium und Magnesium, während verdünnte Lösungen von Thallium- und Kaliumsulfat sowie von freier Schwefelsäure sich wie reines Wasser verhielten.

Diese Versuche bestätigen die schon von Kessler und Harcourt gemachte Annahme, dass die Sauerstoffübertragung auf einer abwechselnden Oxydation und Reduction des Ueberträgers beruhe. Denn die leicht aus einer Oxydationsstufe in die andere übergehenden Metalle sind die wirksamsten, vor allen das Mangan, dann Kupfer, Eisen und Kobalt. Dass letzterem das Nickel sich anreihet, kann nicht auffallen; dass aber diesem Zink und Kadmium nahekommen, und sogar das Magnesium noch etwas wirkt, lässt wohl darauf schliessen, dass auch diese Metalle Neigung zur Bildung von Suboxydsalzen haben, obschon solche Salze noch nicht dargestellt wurden.

---

[1]) Vergl. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 1851, 79, 127.

Die Sauerstoffübertragung, welche man wohl passend mit dem Namen der »mittelbaren« Oxydation (statt des von Kessler benutzten der »inducirten« Oxydation) bezeichnet, erscheint der mehrfach untersuchten Chlorübertragung analog. Wie das Eisenchlorid sein Chlor an den Wasserstoff der zu chlorirenden organischen Substanz abgiebt und es durch bis dahin freies Chlor (oder Brom) ersetzt[1]), so betheiligt sich auch das Sauerstoff übertragende Salz an dem Vorgange, indem es die schweflige Säure oxydirt und sich dafür am freien Sauerstoffe schadlos hält.

Auffällig bleibt freilich, wenigstens auf den ersten Blick, die so oft beobachtete Thatsache, dass der leichter oxydirbare, also mit grösserer Verwandtschaft zum Sauerstoff (oder Chlor etc.) begabte Stoff von dem schwieriger oxydabelen, also eine geringere Affinität besitzenden, reducirt wird. Aber diese Schwierigkeit ist eine künstlich erschaffene. Sie wird erzeugt durch die landläufige, aber unnöthige Vorstellung, dass es sich hier um einen Wettstreit von Anziehungskräften handle. Von ihr ausgehend kann man freilich nicht wohl verstehen, wie die schweflige Säure das Manganoxydsalz reduciren könne, obschon sie den Sauerstoff schwächer anzieht, als das Manganoxydulsalz dies vermag. Giebt man aber diese Attractionstheorie auf, so hat man keine Schwierigkeit sich vorzustellen, dass es Stoffe giebt, an welche der Sauerstoff oder das Chlor sehr leicht hinantritt, um sie ebenso leicht wieder zu verlassen.

Tübingen, 3. November 1887.

623. Giacomo Ciamician: Ueber die Tetrabromide des Pyrrolylens.

(Eingegangen am 10. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Gemeinschaft mit Hrn. Magnaghi erhielt ich vor ungefähr zwei Jahren bei der Destillation des Trimethylpyrrolidylammoniumjodids mit Kalihydrat einen Kohlenwasserstoff C_4H_6, der von uns Pyrrolylen[2]) genannt wurde:

$$C_4H_7N(CH_3)_3J + KOH = JK + H_2O + N(CH_3)_3 + C_4H_6.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1885, **231**, 192.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2079.

Später zeigten wir, dass dieses Butin[1]) identisch ist mit dem Kohlenwasserstoff, den Henninger bei der Destillation des Erythrits mit Ameisensäure erhielt. Dem Pyrrolylen muss daher die folgende Constitution zukommen: $CH_2 : CH . CH : CH_2$. Beim Einwirken von Brom auf diesen Kohlenwasserstoff beobachteten wir die Bildung zweier Tetrabromverbindungen, die eine bei 118—119°, die andere bei 39—40° schmelzend. Die erstere war schon von Henninger erhalten und näher beschrieben worden. Bei der Analyse der beiden Verbindungen erhielten wir übereinstimmende Zahlen:

	Verbindung vom Schmp. 118—119°.		Verbindung vom Schmp. 39—40°.			
C	13.00[3])	13.03[2])	13.12[3])	13.00[3])	12.90[3])	pCt.
H	1.81	1.85	1.72	1.75	1.68	»
Br	85.54	85.45	85.67	—	—	»

die zur Formel $C_4H_6Br_4$ führten, welche verlangt:

C	12.90	pCt.
H	1.60	»
Br	85.56	»

Nach den Versuchen von Hofmann und denen von Magnanini[4]) giebt auch das Piperylen, C_5H_8, beim Behandeln mit Brom zwei verschiedene Tetrabromide von der Formel $C_5H_8Br_4$.

In den »Bulletins de la société chimique de Paris« vom 5. Juli 1887 finde ich nun eine Arbeit der HHrn. E. Grimaux und C. Cloëz betitelt: »Sur les dérivés de érythrène«, in welchem dieselben zeigen, dass das Butin aus dem comprimirten Leuchtgas identisch ist mit dem aus dem Erythrit, da es dieselbe Tetrabromverbindung giebt. Dieses Tetrabromid verwandelt sich durch die Destillation bei einer Temperatur von 260—270° in eine bei 37.5° schmelzende Verbindung, die identisch sei mit dem von Ciamician und Magnaghi beschriebenen Körper.

Aus dieser interessanten Thatsache, welche die Isomerie der beiden in Rede stehenden Körper beweist, ziehen indessen die HHrn. Grimaux und Cloëz Folgerungen, die mich angehen, und die ungenau sind, zum Theil wohl desshalb, weil beide Herren nicht mit genügender Aufmerksamkeit unsere oben erwähnte Arbeit durchgelesen haben.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 569.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2079.

[3]) Diese Berichte XIX, 569.

[4]) Gazz. chim. ital. XVI, 390.

Die HHrn. Grimaux und Cloëz schreiben:

> M. M. Ciamician et Magnaghi ont déjà isolé ce composé (das bei 39—40° schmelzende Tetrabromid, von dem sie den Schmelzpunkt bei 37.5° angeben) dans des conditions qui ne leur ont permis d'établir sa formule; ayant obtenu au moyen du pyrrol un hydrocarbure, le pyrrolène C_4H_6, qui leur paraissait identique avec l'érythrène d'Henninger; ils ont préparé celui-ci pour le comparer au pyrrolène, et ils ont trouvé que les deux hydrocarbures fournissent le même tétrabromure; mais en voulant purifier le tétrabromure d'érythrène par destillation, ils ont rencontré un corps fusible à 39—40°, qui leur a paru être, soit un isomere $C_4H_6Br_4$, soit un corps $C_4H_4Br_4$ (in der Abhandlung steht $C_4H_4Br_6$; wohl ein Druckfehler). Ces chimistes n'ont pas vu que le composé ne provient pas de la réduction de l'érythrite, mais qu'il prend naissance par transformation isomérique du tétrabromure d'érythrène.

Um endgültig die Frage zu entscheiden, ob das Pyrrolylen oder Erythren C_4H_6 bei der Behandlung mit Brom gleichzeitig zwei isomere Tetrabromide, wie es mir wahrscheinlich erscheint, giebt, oder ob sich das im Anfang gebildete vom Schmelzpunkt 118—119° schon durch gelinde Wärme in das andere Isomere verwandelt, dazu sind weitere Untersuchungen nöthig, die ich für den Augenblick wegen Stellungveränderung zu unternehmen verhindert bin. Ich behalte mir jedoch dieses Studium vor; für heute möchte ich nur noch die HHrn. Grimaux und Cloëz auf einige Ungenauigkeiten, mit der sie unsere oben erwähnte Arbeit citiren, aufmerksam machen.

Ohne Gewicht legen zu wollen auf den etwas dunklen Sinn des oben angeführten Satzes: »Ciamician et Magnaghi ont déjà isolé ce composé dans des conditions qui ne leur ont permis d'établir sa formule« muss ich den HHrn. Grimaux und Cloëz bemerken, dass Magnaghi und ich die in Rede stehende Verbindung vollständig analysirt haben (siehe obige Analysen), während sie nur das Brom darin bestimmten, und dass ihre Analysen wie die unseren nicht dazu dienen können, vollständig die Formel $C_4H_4Br_4$, die ich übrigens für unwahrscheinlich halte, auszuschliessen. Wichtiger sind die folgenden Bemerkungen, auf die ich besonders die Aufmerksamkeit der HHrn. Grimaux und Cloëz lenken möchte.

Ciamician und Magnaghi erhielten beim Durchleiten des Butins, sowohl aus Erythrit wie auch aus Pyrrolidin, durch Brom und nach Verjagen des überschüssigen Broms auf dem Wasserbade in beiden Fällen ein halbfestes Product, das mit Petroleumäther behandelt wurde. In diesem Lösungsmittel blieb das erwähnte Henninger'sche Tetrabromid fast unlöslich zurück. Durch freiwilliges

Verdunsten der Petroleumäther-Lösung wurde eine ölige Flüssigkeit von campherartigem Geruch erhalten, die augenscheinlich von dem bei 118—119° schmelzenden Tetrabromid verschieden war. Der flüssige Theil des bromirten Products, aus Erythrit erhalten, wurde von uns durch Destillation bei vermindertem Druck bei einer Temperatur von 195—198° gereinigt, der aus dem Pyrrolidin stammende hingegen wurde von selbst, während der Sommerferien in einem zugeschmolzenen Röhrchen aufbewahrt, fest. Die auf diesen beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Producte sind unter einander völlig gleich; beide schmelzen bei 39—40°. Ich glaube desshalb, dass das Pyrrolylen mit Brom direct zwei verschiedene isomere Tetrabromide bildet, weil man sonst annehmen müsste, dass die Umwandlung des höher schmelzenden in das niedriger schmelzende schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade statt habe, was möglich, indessen noch nicht bewiesen ist.

Zuletzt möchte ich noch bemerken, dass mir die Erklärung der Isomerie der beiden Tetrabromide, die die HHrn. Grimaux und Cloëz geben, nicht sehr wahrscheinlich erscheint. Sie schreiben dem bei 37.5° schmelzenden Körper folgende Constitution zu:

$$CH_3 . CBr_2 . CBr_2CH_3.$$

Ich glaube, dass es sich hier um einen Isomeriefall handelt, der analog ist dem der beiden Bibrombernsteinsäuren und der inactiven Weinsäure und der Traubensäure[1]).

CH_2Br	COOH	COOH
.	.	.
CHBr	CHBr	CHOH
.	.	.
CHBr	CHBr	CHOH
.	.	.
CH_2Br	COOH	COOH

Wenn den Hrn. Grimaux und Cloëz im Verlaufe ihrer interessanten Untersuchungen die Synthese des Erythrits gelingt, dürften sie wahrscheinlich aus den beiden isomeren Tetrabromiden zwei Körper von der Constitution des Erythrits erhalten, entsprechend der inactiven Weinsäure und der Traubensäure.

Roma, Istituto chimico, den 24. October 1887.

---

1) Siehe auch J. H. van 't Hoff: Dix années dans l'histoire d'une théorie. Rotterdam 1887, S. 57.

624. Peter Klason: Ueber die quantitative Bestimmung von Schwefel, Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen.

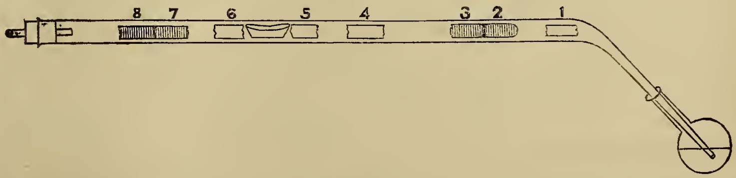
(Eingegangen am 10. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zu wiederholten Malen habe ich Versuche gemacht, die Oxydation von organischen Substanzen mittelst Salpetersäure in offenen Röhren zu bewerkstelligen zum Zweck der quantitativen Bestimmung von Schwefel und den Haloïden. Immer war der dabei angewendete Apparat etwas complicirt. In folgender Weise habe ich diese Methode sehr vereinfacht.

Die zur Verbrennung der Substanz nöthige Salpetersäure wird in Rollen aus Platinnetz von 5 cm Länge und 1 cm Durchmesser, welche mit kleinen Stickereiglasperlen gefüllt sind [1]), eingeschlossen. Die Säure wird von diesen Rollen wie von Löschpapier aufgesogen, sitzt darin sehr fest, wenn die Rollen eine horizontale Lage haben und entweicht daraus beinahe bei jeder Temperatur in Gasform und in sehr gleichmässigem Strom.

Man legt 4 Stück solcher mit Perlen gefüllten Rollen aus Platinnetz in ein Becherglas und giesst darauf etwas mehr rauchende Salpetersäure, als von den Rollen aufgesogen wird. Die überschüssige Säure wird in die Flasche zurückgegossen. Während der Füllung mit Säure stellt man das Becherglas schief, so dass die Rollen eine nahezu horizontale Lage haben. Etwa 8—10 ccm Säure wird davon aufgesogen.

Ein Verbrennungsrohr von der Länge des Ofens und etwa 15 mm innerem Durchmesser wird ausgezogen und der ausgezogene Theil so gebogen, dass er mit dem Rohr einen stumpfen Winkel bildet. Dieses Rohr wird nun beschickt, wie die Figur angiebt. Die



Rollen 2, 3 und 7, 8 sind mit Salpetersäure gefüllt, die übrigen nur mit Perlen. Die Rollen 5 und 6 unmittelbar vor und hinter dem Schiffchen sind nicht unbedingt nothwendig, machen aber die Verbrennung gleichmässiger und können kürzer sein als die übrigen. Die mit Säure gefüllten Rollen werden mittelst eines Glasstabes in das Rohr geschoben. Das Rohr wird mit einem Luftgasometer mit

[1]) Geissler in Bonn liefert solche Rollen zu 2.75 Mark pro Stück.

Waschflasche oder dem bei Verbrennungen benutzten Trockenapparat in Verbindung gesetzt.

Man steckt nun den ausgezogenen Theil des Rohres in einen kleinen Kolben, welcher als Vorlage dient und welcher mit Wasser oder wie bei Chlor- und Brombestimmungen mit einer Lösung von Silbernitrat bis zur Hälfte gefüllt ist. Die Mündung des Rohres muss unter das Wasser tauchen. Man erwärmt nun die Rollen 1 und 4 zum schwachen Glühen und zündet darauf ein Gasflämmchen an zwischen 1 und 2 und eins zwischen 6 und 7, etwa 1 cm von 2 und 7, so dass ein mässiger Strom von nitrosen Dämpfen anfängt. Zugleich lässt man einen langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen. Man schreitet nun zur Erhitzung der Substanz von 5 nach 6. Die Farbe des Rohres zwischen 3 und 4 dient dabei als Regulator. Wenn dieser Theil farblos wird, mässigt man die Erhitzung resp. verstärkt den Salpetersäurestrom. Die aus der Röhre tretenden Dämpfe müssen immer roth sein. Die Salpetersäure in den Rollen giebt etwa 2 Stunden einen passenden Strom von der Säure. Die Verbrennung kann aber gut in einer halben Stunde beendigt sein. Zuletzt treibt man die in den Rollen rückständige Säure und die etwa gebildete Schwefelsäure in die Vorlage über. Nach dem Erkalten werden die Rollen in eine Schaale ausgeschüttelt und zugleich mit dem Rohr mit Wasser ausgespült. Das Waschwasser wird mit dem Inhalt der Vorlage vereinigt. Durch Einlegen in den Trockenschrank oder auf Löschpapier werden die Rollen wieder getrocknet.

Bei Bestimmungen von Schwefel wird der Inhalt der Vorlage zugleich mit der Waschflüssigkeit am besten erst auf dem Wasserbade verdunstet, bis kein Geruch nach Säure warnehmbar ist, wonach die Schwefelsäure entweder mit Chlorbaryum gefällt oder mit Alkali titrirt wird.

Bei Bestimmungen von Chlor und Brom werden diese Elemente von der salpetrigen Säure vollständig zu Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff reducirt, welche in der Vorlage sich mit dem Silbernitrat zu Chlor- und Bromsilber umsetzen. Die Erfahrung hat dabei gelehrt, dass auch bei einer offenen Vorlage keine Spur von den Haloïden entweicht.

Bei Verbrennung von jodhaltiger Substanz erhält man das Jod in freier Form und meistens im ausgezogenen Theil des Rohres abgesetzt. Es wird durch wässrige schweflige Säure oder schwefelsaures Alkali in Lösung gebracht und als Jodsilber ausgefällt.

625. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Die Componenten der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden.

(Eingegangen am 12. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dieser Ueberschrift theilt Hr. G. H. Bailey[1]) im Heft 14 dieser Berichte einige Bemerkungen mit, in welchen er die Resultate unserer vor kurzem publicirten Untersuchungen über den gleichen Gegenstand[2]) in Zweifel zieht. Wir waren damals durch umfangreiche spectroskopische Untersuchung der Nitratlösungen seltener Erden zu dem Schluss gekommen, dass mehrere der seltenen Elemente zusammengesetzte Körper sind. Dem Principe nach giebt G. H. Bailey am Eingang seiner Mittheilung die Resultate unserer Untersuchung zu und sagt ferner: »Es ist einleuchtend, dass die bei den Absorptionsspectren beobachteten Verschiedenheiten in der Art, wie es die HH. Krüss und Nilson annehmen, als Führer bei der Auffindung und Trennung der constituirenden Elemente dienen können.«

Trotzdem zweifelt der Verfasser daran, dass die von uns mitgetheilten Versuche insofern genügende Belege sind, als dass man nach ihren Resultaten in der That die Zusammengesetztheit des Holmiums, Erbiums, Thuliums, Samariums, Didyms aus einer grösseren Anzahl von Componenten behaupten könnte. Er hat hierfür drei Gründe:

»Erstens stossen wir auf Schwierigkeiten bei der Beurtheilung der Intensität der Absorptionsstreifen und bei der Vergleichung von deren Werthen, welche in Lösungen bestimmt sind, von denen einige grössere, andere kleinere Mengen der Erden enthalten.« Wir sind veranlasst, auf diesen Punkt einzugehen, weil der Verfasser in Folge der vermeintlichen »Schwierigkeit« bei den besagten relativen Intensitätsbestimmungen die Zuverlässigkeit der durch unsere Messungen erlangten Resultate angreift. Nochmals heben wir hervor, dass es sich bei allen Bestimmungen nur um die Feststellung der relativen Intensitäten der Streifen handelte.

Dieses genügte für unseren Zweck vollständig, da wir untersuchen wollten, ob die Intensitätsverhältnisse der Absorptionsstreifen, welche in den Spectren der Nitratlösungen den betreffenden seltenen Elementen eigenthümlich sind, immer ungefähr die gleichen bleiben, gleichviel aus welchem Minerale die Erdgemische stammten, gleichviel ob das Gemisch der Nitrate nur wenige Male, oder oft fractionirt abgetrieben war.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2769.

[2]) Diese Berichte XX, 2134.

Auch wir hatten vor Beginn unserer Untersuchung vermuthet, dass man bei Bestimmung der relativen Stärken der Absorptionsstreifen auf nicht unbedeutende Schwierigkeiten stossen könnte, hatten uns deshalb mit einem Universalspectralapparat[1]) versehen und waren so im Stande, die Extinctionscoëfficienten, sowie die relativen Intensitäten der einzelnen Streifen an der Stelle ihres Dunkelheitsmaximums eventuell auch exact zu bestimmen.

Schon die ersten Versuche, welche mit Erden aus Thoriten von Brevig und von Arendal angestellt wurden, zeigten jedoch, dass die exacte Ermittelung der relativen Intensitäten der Absorptionsstreifen, wie solche die quantitative Spectralanalyse bietet, gar nicht erforderlich war, denn die Helligkeitsverhältnisse bestimmter Streifen zu einander waren je nach der Herkunft des Materiales so wechselnde, dass sie auf den ersten Blick in's Auge fallen mussten. Deshalb wurde fortgefahren, auch die Spectren der anderen Erdgemische nur qualitativ zu untersuchen, und es bestätigte sich, dass in der That das Intensitätsverhältniss der Streifen zu einander oft in ungeahnter Weise wechselte. Dieses Schwanken im Intensitätsverhältniss ging in manchen Fällen sogar so weit, dass ein Streifen eines Erdspectrums, welcher für gewöhnlich in diesem nur schwach aufgetreten war, jetzt verhältnissmässig stark erschien und eventuell sogar stark zu sehen war, während einige der Hauptstreifen des Spectrums überhaupt fehlten. Es kann hier nicht unsere Aufgabe sein, alle Resultate der einzelnen mehr denn 1000 Messungen nochmals zusammen zu stellen; in Bezug hierauf müssen wir auf unsere frühere Abhandlung verweisen. Jedenfalls geht aus obigem, ebenso wie aus einer eingehenderen Durchsicht unserer ersten Mittheilung hervor, dass der Wechsel der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Streifen in vielen der von uns beobachteten Fälle so frappant war, dass derselbe einem im spectralanalytischen Beobachten selbst Ungeübten hätte auffallen müssen. Es ist uns deshalb nicht erklärlich, wie es sich Hr. Bailey vorstellte, dass bei der Beurtheilung der Intensitäten so wechselnder Absorptionsstreifen sich Schwierigkeiten bieten können; eine genauere Durchsicht unserer Abhandlung hätte ihn von der Unrichtigkeit seiner Behauptung leicht überzeugen können.

Der Wechsel der Intensitätsverhältnisse einzelner Streifen war ferner in vielen Fällen zu gross, als dass derselbe hätte bewirkt werden können durch verschiedene Concentration der Flüssigkeit. Um Bezug zu nehmen auf die von uns beobachteten Fälle, Folgendes: Wie ist es denn möglich, dass bei zwei verschiedenen Concentrationen der Absorptionsflüssigkeit einmal der eine, das andere Mal ein anderer

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2739.

Streifen im Spectrum der stärkere ist, falls das Nitrat der in Lösung befindlichen Erde ein einheitlicher Körper sein sollte? Wie könnte es im letzteren Falle denn zutreffen, dass nur durch Variation der Flüssigkeitsconcentration, wie es Hr. Bailey scheinbar vermuthet, das Spectrum so beeinflusst wird, dass gemäss unserer Beobachtung z. B. die Holmiumlinie bei $\lambda = 428.7$, welche für gewöhnlich als eine der schwächsten X-Linien beobachtet wird, im Brevigthoritspectrum stark auftrat, trotzdem von den Hauptlinien der ursprünglichen Erde X, nämlich $\lambda = 640.4$, $\lambda = 536.3$ und von $\lambda = 485.5$ nur die erste und letzte sehr schwach zu sehen waren; letztere hätten doch ebenso wie $\lambda = 536.3$ bei guter Sichtbarkeit von $\lambda = 428.7$ sehr stark auftreten müssen, falls das Holmium kein zusammengesetzter Körper ist. Die Vermuthung des Verfassers, dass derartige Veränderungen, wie sie von uns beobachtet wurden, durch Concentrationsdifferenzen hervorgerufen werden könnten, verstösst gegen die Grundprincipien der Spectralanalyse, auf welche gestützt wir unsere Schlussfolgerungen aus den Beobachtungen zogen.

Ferner erreichen wohl die von Bailey angestellten Versuche ihren Zweck nicht, weil dieselben, wie es scheint, nicht richtig ausgelegt wurden. Er beobachtet das Spectrum einer Absorptionsflüssigkeit bei verschiedenen Concentrationen und kommt zu dem Schluss, dass im Allgemeinen die nach Violett hin liegenden Streifen mehr unter der Verdünnung leiden, als die nach Roth zu liegenden. Es ist durchaus nicht gestattet, dieses als allgemeinen Satz hinzustellen; diese von Bailey beobachtete Erscheinung hängt vor allem von der Form der Absorptionsstreifen selbst ab.

Nimmt die Absorption am Rande eines Streifens schnell zu, d. h. besitzt der Streifen scharfe Ränder, so wird die Breite des Streifens bei Verdünnung der Absorptionsflüssigkeit nicht in dem Grade abnehmen, als wenn die Absorption am Rande des Streifens allmählig gegen die helleren Theile des Spectrums verläuft; Absorptionsbänder der letzteren Form werden bei gleicher Verdünnung der Flüssigkeit allerdings mehr an ihrer Breite einbüssen. Derartig gestaltete Streifen können aber gerade so gut im Roth, wie im Violett liegen; es hängt dieses ganz von dem absorbirenden Medium ab. Deshalb darf man nicht mit Bailey sagen, dass »im Allgemeinen die nach Violett hin liegenden Streifen mehr unter der Verdünnung leiden, als die nach Roth zu liegenden.«

Befinden sich nun in der That in den Absorptionsspectren seltener Erden einige Streifen im Blau und Violet, welche wegen ihrer unschärferen Ränder mehr unter Verdünnung in Bezug auf ihre Breite leiden, als mancher scharfe Streif im Grün, Gelb und Roth, so hat dieses mit unserer Untersuchung über die seltenen Erden überhaupt gar nichts zu thun.

Wenn auch die Ränder eines Streifens je nach der Gestaltung derselben scheinbar verschiedenartig unter der Verdünnung der Absorptionsflüssigkeit leiden, die Intensität des Dunkelheitsmaximums, auf welches bei unseren Versuchen immer eingestellt wurde[1]), verhält sich bei Concentrationsänderung der Flüssigkeit immer gleich, gleichviel ob nun die Ränder des Streifens scharf oder unscharf sind, ob der Streifen nun breit oder schmal ist. Warum sollten wir denn nicht z. B. einen schmalen Streifen bei der Intensitätsbezeichnung »stark« benennen können, wenn die Absorption in der Gegend seines Dunkelheitsmaximums intensiv ist? Wie aus den Angaben in den von uns publicirten Tabellen ersichtlich, legten wir bei der Taxirung der Intensitäten der Streifen nie einen Werth auf die Breite derselben, da wir auch keinen Anstand nahmen, breite Streifen eventuell mit »schwach« und schmale mit »stark« zu bezeichnen.

Die von Hrn. Bailey angestellten Versuche stehen desshalb in keinem Zusammenhange mit unserer Arbeit, können demgemäss auch in keiner Weise die Resultate derselben entkräften.

Zweitens sagt der Verfasser, dass es unmöglich ist, Beobachtungen, welche an Erbium und Samarium haltenden Lösungen angestellt wurden, mit solchen zu vergleichen, welche die Nitrate dieser Körper nicht enthalten; Didymstreifen im Blau könnten im ersteren Falle z. B. durch diffuse Streifen des Samariums verdeckt und deshalb übersehen werden. Bekanntlich hat diese Möglichkeit M. Delafontaine[2]) zu einem Irrthum bei Untersuchung der Samarskiterden verleitet, wie dieses Bailey auch aufführt. Lecoq de Boisbaudran[3]) zeigte kurze Zeit darauf, dass eine Täuschung vorlag, die wohl durch die Wahl zu starker Concentration der untersuchten Flüssigkeiten hervorgerufen worden war. Weil also M. Delafontaine durch etwas ungünstige Anordnung der Versuchsbedingungen zu einem irrthümlichen Schluss gelangte, deshalb sollen auch bei unseren Versuchen Irrthümer nicht ausgeschlossen sein; diese Logik ist für uns leider nicht recht verständlich.

Die Vermuthung, dass das Vorhandensein von Samariumstreifen die richtige Beobachtung z. B. gewisser Didymstreifen bei unseren Versuchen hätte unmöglich machen können, scheint, ebenso wie die anderen Einwände, darauf hinzudeuten, dass Hr. Bailey unsere Abhandlung nur oberflächlich durchblättert hat. Es steht nämlich in der Einleitung unserer citirten Abhandlung ausdrücklich: »Die Mitte des Fadenkreuzes wurde also immer auf die dunkelste Stelle der Ab-

---

[1]) Siehe die Einleitung unserer früheren Mittheilung.

[2]) Compt. rend. 87, 632.

[3]) Compt. rend. 88, 1167.

sorptionsbänder eingestellt; war dieses wegen zu grosser Absorption in einem Streifen nicht direct möglich, so wurde die zu untersuchende Flüssigkeit so weit verdünnt, bis der Streifen, welcher gemessen werden sollte, nur mehr eine geringe Breite besass; das Dunkelheitsmaximum desselben konnte dann genau ermittelt werden.«

Eine derartige Verdünnung der Flüssigkeit wurde wiederholt gerade deshalb vorgenommen, weil im brechbareren Theile des Spectrums die Samarium-, Holmium- oder Didymstreifen zuweilen an einander gelagert auftraten, je nachdem gerade diese oder jene Erde in grösserer Menge im untersuchten Materiale vorherrschte. Wie gesagt, wurden durch entsprechende Verdünnung der Flüssigkeit die an einander gelagerten Streifen aufgelöst, so dass in allen Fällen auf das Dunkelheitsmaximum mit dem Fadenkreuz gut eingestellt werden konnte, die einzelnen Streifen isolirt waren und zwischen ihnen sich beträchtliche Zwischenräume befanden. Dieses geht schon daraus hervor, dass wir gemäss Mittheilungen in unserer früheren Abhandlung, um z. B. von den durch Bailey citirten, im Violet liegenden Linien des Samariums $Sm\beta : \lambda = 409.0$, $Sm\alpha : \lambda = 416.7$, sowie des Holmiums $X\eta : \lambda = 428.5$ zu der nächsten Didymlinie $Di\varkappa : \lambda = 434.0$ zu gelangen, unser Fadenkreuz um die Drehungen von 165, bezw. 105, bezw. 30 Trommeltheilen unserer Messschraube seitwärts verschieben mussten[1]. Lösungen mit derartigen Spectren, in welchen die einzelnen Bänder isolirt zu erkennen waren, wurden dann zur Messung der Lage der Streifen und Feststellung ihres Intensitätsverhältnisses benützt. Es ist deshalb auch dieser Einwand Bailey's gegen die Resultate unserer Untersuchung vollständig unzulässig.

Schliesslich bemerkt der Verfasser, dass wir vielleicht unterlassen hätten, Vorsichtsmassregeln zu ergreifen angesichts des Umstandes, dass die Intensität der Absorptionsstreifen bei Gegenwart wechselnder Mengen von freier Salpetersäure variirt[2]. Um Letzteres zu constatiren, hat er besondere Versuche angestellt, welche die schon durch eine Arbeit von Lecoq de Boisbaudran und Smith[3] seit längerer Zeit bekannte Thatsache bestätigen, dass die Gegenwart erheblicher Quantitäten von freier Salpetersäure die Art des Auftretens von Absorptionsstreifen in den Spectren seltener Erden etwas beeinflussen kann. Nun sagt Hr. Bailey: »Da es nicht unwahrscheinlich ist, dass in einigen von den untersuchten Flüssigkeiten Salpetersäure in ziem-

[1] An unserem Apparate sind Verschiebungen des Fadenkreuzes noch von Bruchtheilen eines Trommeltheiles ablesbar.

[2] Es kann hier nur die Gegenwart ungebundener Salpetersäure gemeint sein.

[3] Compt rend. 88, 1167.

licher Menge vorhanden war, so haben wir hier eine mögliche Fehlerquelle, welche nothwendig eliminirt werden müsste«.

Wir verwiesen nun in den meisten Fällen darauf, wie die zur Untersuchung der Absorptionsspectren verwandten Nitratlösungen der seltenen Erden erhalten worden waren; als letzte Operation wurde das Gemisch der Erdnitrate stets partiell abgetrieben, d. h. einige Zeit unter Entweichen nitröser Dämpfe stärker erhitzt und theilweise zersetzt. Es blieb so ein Gemisch von unlöslichen basischen Verbindungen und neutralen Erdnitraten zurück. Behandelte man dieses mit Wasser, so gingen nur die neutralen Erdnitrate in Lösung; in einer derartigen Flüssigkeit konnte natürlicherweise keine freie Salpetersäure vorhanden sein. Die Bemerkung des Hrn. Bailey kann sich selbstverständlich auch nicht auf diese Fälle beziehen. Er ist zu derselben vielleicht nur dadurch veranlasst worden, dass in No. 4 — Cerit von Bastnäs, No. 5 Samarium und Praseodym und No. 6b Fergusonit von Ytterby — unserer deutschen Abhandlung anstatt Nitratlösung leider undeutlicher Weise der Ausdruck »salpetersaure Lösung« benutzt wurde.

Wir verweisen darauf, dass es in dem im letzten Sommer in den Verhandlungen der Stockholmer Akademie erschienenen schwedischen Aufsatze auch in diesen Fällen heisst, dass die Erden in »Nitratlösung« untersucht wurden; wir fügen hinzu, dass, wenn wir auch hier einfach von »Nitratlösung« sprachen, wir es als selbstverständlich ausgedrückt betrachteten, dass die Nitrate auch dieser Erdgemische nicht anders behandelt worden waren, als die aller anderen. Auch diese sind in Wasser, aber durchaus nicht in erheblichen Quantitäten Salpetersäure gelöst worden.

Nachdem hieraus ersichtlich ist, dass die zu unseren spectroskopischen Untersuchungen verwendeten Flüssigkeiten nur Wasser und keine Salpetersäure als Lösungsmittel für die Erdnitrate enthielten, entbehrt auch der dritte Einwand des Hrn. Bailey in der That jeglicher Begründung.

Demnach liegt auch kein Grund vor, die von uns vor kurzem ausgesprochenen Ansichten über die Componenten der seltenen Erden zu modificiren.

626. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber Hydrirung aromatischer Kohlenwasserstoffe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Studien über Hydrirung aromatischer Substanzen, welche den Einen von uns seit einiger Zeit beschäftigen, führten dazu, die Wischnegradsky-Ladenburg'sche Reductionsmethode zu modificiren, worüber in einer kürzlich erschienenen Mittheilung über Hydrirung aromatischer Basen [1]) berichtet ist. Man kann so Reductionswirkungen erzielen, welche der Natriumalkoholmethode in ihrer früheren Gestalt — in einzelnen Fällen wenigstens — versagt sind, und in solchen verdient die neue Modification unbedingt den Vorzug; in allen anderen wird man an der ursprünglichen Form, welche ihr Ladenburg gegeben hat, festhalten, da dieselbe die Bedingungen einer eleganten und zweckentsprechenden Methode erfüllt.

Die bisher benutzten Versuchsobjecte, an welchen jenes Verfahren theils in alter, theils in neuer Gestalt erprobt wurde, waren Basen der Pyridinreihe, aliphatische und aromatische Nitrile und Basen der Benzolreihe [2]). Wir haben jetzt auch die hochmolecularen Kohlenwasserstoffe der nämlichen Reaction unterworfen.

Man hat sich bisher zum Zweck der Hydrirung aromatischer Kohlenwasserstoffe fast ausschliesslich der Jodwasserstoffsäure bedient, welche — bald mit, bald ohne Zusatz von gelbem oder amorphem Phosphor, bisweilen auch in Form von Jodphosphonium — oder siedend bei höherer Temperatur — bis 300° und darüber — zur Wirkung gelangte. Wer eine derartige Reduction mit Anwendung von Phosphor im Druckrohr ausgeführt hat, kennt die Unannehmlichkeiten der Operation zur Genüge, um den Wunsch nach einem dem Experimentator weniger lästigen Verfahren zu empfinden, welches mit sonstigen Vorzügen womöglich den Vortheil verbindet, dass es das Operiren mit grösseren Substanzmengen gestattet.

Als solches Verfahren darf die oben angedeutete Natriumalkoholmethode empfohlen werden; man operirt in offenen Gefässen, kann grössere Quantitäten auf einmal in Arbeit nehmen und erreicht — wenn auch nicht ausnahmslos — die gleichen Resultate wie früher; so gelingt es ohne Schwierigkeit, in das Phenanthren vier Wasserstoff-

---

[1]) Bamberger, diese Berichte XX, 2915.

[2]) Auch eine aliphatische Base, das α-Naphtobenzylamin, wurde auf diese Weise reducirt, Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 1708.

atome einzuführen, zu welchem Zweck man bisher[1]) den Kohlenwasserstoff 6—8 Stunden im Einschlussrohr mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 210—240° erhitzte. In vereinzelten Fällen beobachtet man sogar Reductionswirkungen, zu welchen das Jodwasserstoffverfahren überhaupt nicht befähigt ist: es sei z. B. hervorgehoben, dass das Reten, welches nach Ekstrand's Versuchen der genannten Säure bei 200° widersteht, durch Natrium und Amylalkohol vier Atome Wasserstoff aufnimmt und dass das der Hydrirung bisher gänzlich unzugängliche Diphenyl, welches G. Schultz aus dem Druckrohr, in dem es einen halben Tag dem Gemisch von Jodwasserstoff und Phosphor bei 280° ausgesetzt war, unverändert wiedergewann, nach unserem Verfahren mit Leichtigkeit zu mehr als 70 pCt. in ein flüssiges Tetrahydroderivat übergeführt werden kann.

Gegenüber den Vortheilen des empfohlenen Verfahrens darf man aber auch die Grenzen seiner Anwendbarkeit nicht verschweigen: es gestattet nicht, die Addition bis zur höchsten Hydrirungsstufe[2]), deren die Kohlenwasserstoffe fähig sind, zu steigern, wie das Beispiel des Anthracens beweist, welches mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 200—220° 6 Atome Wasserstoff, durch Natrium- und Amylalkohol aber nur 2 aufnimmt, und auf dem Gebiet der einkernigen, sehr viel schwieriger reducirbaren Kohlenwasserstoffe versagt die Methode überhaupt ihren Dienst; so haben wir uns vergeblich bemüht, mit ihrer Hülfe das Problem der Terpensynthese aus Cymol zu lösen.

Gegenstand unserer Versuche waren: Diphenyl, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphten und Reten[3]); die Zahl der Wasserstoffatome, welche denselben unter den beschriebenen Bedingungen einverleibt werden, ist aus folgender tabellarischen Uebersicht zu entnehmen:

Diphenyl	→	Tetrahydrodiphenyl,
Naphtalin	→	Dihydronaphtalin,
Anthracen	→	Dihydroanthracen,
Phenanthren	→	Tetrahydrophenanthren,
Acenaphten	→	Tetrahydroacenaphten,
Reten	→	Tetrahydroreten.

Dihydronaphtalin, Dihydroanthracen und Tetrahydrophenanthren sind bereits — auf anderem Wege — von früheren Experimentatoren erhalten worden; die übrigen sind noch nicht beschrieben.

---

[1]) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 167, 154.

[2]) Man wird zweifelsohne auch diese erreichen, wenn man den Amylalkohol durch ein höher siedendes Product ersetzt; wir operiren jetzt — zu anderen Zwecken — mit secundärem Octylalkohol, der bei circa 180° siedet.

[3]) Die näheren Details findet man in der Inaugural-Dissertation von W. Lodter, München 1887.

Die Ausführung war in allen Fällen die nämliche: nachdem das Natrium, von welchem das Anderthalb- bis Zweifache der von der Theorie geforderten Menge angewandt wurde, aufgelöst war — bei Anwendung von 15 g, denen in der Regel 150 g Amylalkohol [1]) entsprachen, sind dazu etwa 30 Minuten erforderlich —, wurde die noch heisse Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Krystallmagma von Natriumamylat erstarrt, in Wasser gegossen, die leichtere Schicht abgehoben, mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet, der Amylalkohol mit Benutzung eines Colonnenaufsatzes abdestillirt und der Rückstand entweder durch Umkrystallisiren — wie beim Anthracenbihydrür — oder durch Fractioniren gereinigt; in der Regel geht die weitaus grösste Menge innerhalb eines geringen Temperaturintervalls sofort in nahezu reinem Zustand über; um die letzten Spuren Amylalkohol, die oft hartnäckig zurückgehalten werden, zu entfernen, lässt man zweckmässig der ersten Fractionirung eine Destillation über Natrium folgen. Unverändertes Ausgangsmaterial haben wir nur in zwei Fällen, beim Phenanthren und Reten, vorgefunden und auch bei diesen wird sich der Hydrirungsprocess voraussichtlich durch Steigerung der Natriummenge zu einem vollständigen machen lassen.

Die Ausbeuten — bei den verschiedenen Kohlenwasserstoffen wechselnd — schwanken zwischen 50 und 80 pCt. der Theorie; in vereinzelten Fällen erreichen sie fast die theoretisch berechnete Zahl.

Zum Zweck der Analyse wurden die Flüssigkeiten sofort nach der Destillation in Kügelchen eingeschlossen, da manche von ihnen nach Erfahrungen, die schon Gräbe [2]) gemacht hat und die wir in analogen Fällen bestätigen konnten, durch den Luftsauerstoff verändert werden.

Dihydronaphtalin, $C_{10}H_{10}$,

siedet unter einem Druck von 713 mm bei 211° (corr.) und erstarrt bei Winterkälte zu grossen glasglänzenden Tafeln, welche bei 15.5° schmelzen.

0.1830 g gaben 0.6175 g Kohlensäure und 0.1315 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}$		Gefunden
C	92.3	92.02 pCt.
H	7.7	7.98 »

Es zeigte sich identisch mit demjenigen, welches Gräbe und Guye [3]) aus — mit Jodwasserstoff und Phosphor bereitetem — Tetra-

---

[1]) Nur bei besonders schwerlöslichen Substanzen wurde eine grössere Menge verwendet; beim Naphtalin haben wir Aethylalkohol benutzt, da die Siedetemperatur desselben vollkommen ausreicht.

[2]) Diese Berichte XVI, 3029.

[3]) Diese Berichte XVI, 3032.

hydrür erhielten, ferner auch identisch mit dem als Product der Einwirkung von Natrium und Alkohol auf die beiden Naphtonitrile kürzlich von uns [1]) resp. Bamberger und Boëkmann [2]) isolirten Dihydronaphtalin.

Dihydroanthracen, $C_{14}H_{12}$,

bildet sternförmig gruppirte, glänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 108.5°, identisch mit dem von Gräbe und Liebermann [3]) mittelst Jodwasserstoff (oder Natriumamalgam) aus Anthracen und von Liebermann und Topf [4]) mit Jodwasserstoff aus Anthrachinon erhaltenen Product. Die genannten Forscher geben den Schmelzpunkt zu 106—108° resp. 107—108° an.

Tetrahydrophenanthren, $C_{14}H_{14}$,

ist ein wasserhelles, farbloses Oel vom corrigirten Siedepunkt 300 bis 304° (723 mm), dessen Eigenschaften genau den Angaben Gräbe's [5]) entsprechen, welcher den gleichen Körper durch 6—8stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 210—240° erhielt.

Tetrahydroreten, $C_{18}H_{22}$,

Versuche, ein Hydrür des Retens zu erhalten, waren bisher erfolglos; Ekstrand [6]) bemerkt, dass er »sowohl bei Anwendung von Natriumamalgam in siedender alkoholischer Lösung wie auch der Jodwasserstoffsäure (von 1.68 spec. Gewicht) im zugeschmolzenen Rohr und Erhitzen, zuletzt 4—5 Stunden bis auf 200°, den Kohlenwasserstoff der Hauptmasse nach unverändert wiedererhielt.

Nach unserer Methode wird leicht ein vierfach hydrirtes Derivat des Retens gebildet; da es unter Atmosphärendruck oberhalb der Thermometergrenze übergeht, wurde es durch Fractioniren im Vacuum gereinigt.

Es destillirt constant siedend bei 280° unter einem Druck von 50 mm als wasserhelles, zähflüssiges Oel von schwach weingelber Farbe, welches bei Luftabschluss auch nach längerer Zeit flüssig blieb, während es in offenen Gefässen allmählich blättrig krystallinisch erstarrte; vermuthlich, weil der Luftsauerstoff die Rückoxydation zu Reten zur Folge hat.

I. 0.1066 g gaben 0.3549 g Kohlensäure und 0.0921 g Wasser.

II. 0.1741 g gaben 0.4768 g Kohlensäure und 0.1465 g Wasser.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1704.

[2]) Diese Berichte XX, 1712.

[3]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 265.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 212, 5.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 167, 154.

[6]) Ann. Chem. Pharm. 185, 81.

Berechnet für $C_{18}H_{22}$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	90.75	90.5	90.35	pCt.
H	9.25	9.59	9.34	»

Tetrahydroacenaphten, $C_{12}H_{14}$,

ist das erste Wasserstoffadditionsproduct, das sich vom Acenaphten ableitet. Es stellt ein wasserhelles, viscoses, farbloses Oel dar, welches unter 719 mm Druck bei 249.5° (corrig.) siedet und einen schwach aromatischen Geruch besitzt.

I. 0.1006 g gaben 0.3338 g Kohlensäure und 0.0839 g Wasser.

II. 0.1366 g gaben 0.4545 g Kohlensäure und 0.1102 g Wasser.

Berechnet für $C_{12}H_{14}$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	91.14	90.49	90.74	pCt.
H	8.86	9.26	8.96	»

Tetrahydrodiphenyl, $C_{12}H_{14}$.

Hydroderivate des Diphenyls, welche sicher als solche erkannt sind, finden sich nicht in der Litteratur; von dem Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{20}$, welchen Gräbe und Glaser[1]) durch Erhitzen von Carbazolin mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 300—360° gewannen, ist es sehr zweifelhaft, ob man ihn als Dekahydrodiphenyl ansprechen darf.

Versuche, dem Diphenyl auf directem Wege Wasserstoffatome zuzuführen, sind bisher resultatlos geblieben; so fand G. Schultz[2]), dass es keine Reduction erleidet, selbst wenn es der gemeinsamen Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor längere Zeit bei 280° ausgesetzt wird.

Natrium und Amylalkohol dagegen verwandeln es unter den öfter genannten Umständen zu mehr als 70 pCt. und ohne dass es gelingt, intactes Diphenyl wieder aufzufinden, in ein flüssiges Derivat, welches um vier Atome Wasserstoff reicher ist als die Muttersubstanz.

Tetrahydrodiphenyl ist ein farbloses, wasserhelles, zähflüssiges Oel, welches den charakteristischen Geruch des Diphenyls noch in schwachem Grade zeigt; es verhält sich darin ähnlich dem Dihydronaphtalin, in welchem auch der specifische Naphtalingeruch nicht ganz erloschen ist. Unter 716 mm Druck siedet es bei 244.8°; Diphenyl, dessen Kochpunkt vergleichshalber noch einmal von uns bestimmt wurde, unter den nämlichen Bedingungen bei 252.9°.

0.1989 g gaben 0.6616 g Kohlensäure und 0.165 g Wasser.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 163, 356.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 174, 205.

Berechnet für $C_{12}H_{14}$		Gefunden
C	91.14	90.72 pCt.
H	8.86	9.21 »

Die Reducirbarkeit des Diphenyls scheint uns besonderes Interesse zu verdienen; denn es gehört nicht dem Typus der — im Allgemeinen leicht Wasserstoff aufnehmenden — Kohlenwasserstoffe an, welche als Combinationen mehrerer Benzolkerne aufgefasst werden, sondern stellt ein einfaches Substitutionsproduct des Benzols dar, welches — nach bisherigen Erfahrungen — der Wasserstoffaddition nicht so leicht zugänglich sein sollte. Auf welche Ursache dieses ausnahmsweise Verhalten zurückzuführen ist, lässt sich vor der Hand nicht mit Sicherheit entscheiden.

Durch Zuführung von Brom zum Tetrahydrodiphenyl und nachherige Elimination von Bromwasserstoffsäure sind wir auch zur Kenntniss wasserstoffärmerer Derivate des Diphenyls gelangt, über welche wir demnächst im Zusammenhang mit anderen, zur Charakteristik partiell hydrirter aromatischer Kohlenwasserstoffe geeigneten Beobachtungen berichten werden.

---

627. Edv. Hjelt: Ueber symmetrische Diäthylbernsteinsäuren.

(Eingegangen am 14. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

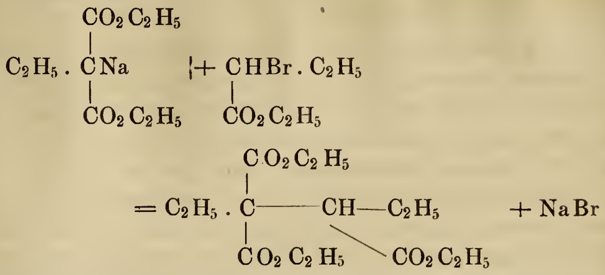
Schon vor Jahren hat Hell[1]) aus α-Jodbuttersäureäthylester und Silberstaub den Diäthylbernsteinsäureester dargestellt, ohne jedoch die entsprechende Säure zu isoliren. Später hat R. Otto[2]) durch Reduction der Xeronsäure eine Säure erhalten, welche er ihrer Bildung gemäss als symmetrische Diäthylbernsteinsäure ansieht. Wegen Mangel an Material hat er diese Verbindung nicht näher untersucht und auch nicht den Ester dargestellt, um diesen mit dem von Hell erhaltenen vergleichen zu können. Diese Umstände, sowie das Interesse, welche derart zusammengestellte Säuren beanspruchen können, haben mich veranlasst, die erwähnte Säure durch directe Synthese darzustellen und näher zu untersuchen.

Ich habe die Malonsäureestermethode angewandt. Durch Einwirkung von α-Brombuttersäureester auf Aethylmalonsäureester und

[1]) Diese Berichte VI, 30.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 239, 279.

Natriumäthylat wurde der Aethylbutenyltricarbonsäureester (Siedepunkt 280—282°) dargestellt:



Die durch Verseifen des Esters erhaltene Aethylbutenyltricarbonsäure (Schmelzpunkt 147°) wurde im Schwefelsäurebad auf ungefähr 150° erhitzt, wobei Kohlendioxyd entweicht. Die rückständige Masse wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es wurden hierbei zwei Säuren erhalten, welche verschiedene Löslichkeit besitzen. Beide Säuren zeigten die gleiche Zusammensetzung, nämlich die der Diäthylbernsteinsäure, $C_8H_{14}O_4$.

0.196 g der schwerer löslichen Säure gab 0.1489 g Wasser und 0.3933 g Kohlensäure.

0.1868 g der leichter löslichen Säure gab 0.1428 g Wasser und 0.376 g Kohlensäure.

Ber. für $C_8H_{14}O_4$		Gefunden	
C	55.1	54.7	55.0 pCt.
H	8.1	8.4	8.5 »

Die erstgenannte Säure schmilzt in ganz reinem Zustande bei 189—190° und zeigt übereinstimmende Eigenschaften mit der von Otto erhaltenen Säure. Ihr Aethylester siedet bei 233° und kann somit als identisch angesehen werden mit dem von Hell erhaltenen, der bei 233—234° siedet.

Die leichter lösliche Säure schmilzt bedeutend niedriger, nämlich in der Regel bei 127°. Ich habe zwar in einigen Proben den Schmelzpunkt bei 133° gefunden, dann enthielt aber die Säure wahrscheinlich eine geringe Menge höher schmelzender Säure.

Nach den in dem letzt erschienenen Heft dieser Berichte veröffentlichten neuen Untersuchungen über *s*-Dimethylbernsteinsäure von Otto und Rössing existiren zwei solche Säuren, von denen die höher schmelzende beim Erhitzen in die niedrig schmelzende übergeht. Der Gedanke lag nahe, dass bei der Diäthylbernsteinsäure ein ähnlicher Vorgang stattfindet, was um so wahrscheinlicher erschien, da bei der Bildung der zweibasischen Säure aus der dreibasischen etwas Wasser abgespalten wird und Anhydrid entsteht, welches sich beim Kochen mit Wasser erst allmählich löst. Der Versuch hat die

Annahme bestätigt. Erhitzt man die reine bei 189—190° schmelzende Säure, so geht sie, wenn auch nicht ganz vollständig, in Anhydrid über, welches ungefähr bei 240° überdestillirt. Wenn dieses mit Wasser gekocht wird, erhält man eine Lösung, aus der nur oder in überwiegender Menge die bei 127° schmelzende Säure auskrystallisirt. Ob die beiden Säuren sich in Bezug auf Anhydridbildung verschieden verhalten, bleibt vorläufig unentschieden. Aus ihren Salzen freigemacht zeigen sie unveränderten Schmelzpunkt.

Die Löslichkeit der beiden Säuren ist, wie schon angedeutet, eine verschiedene. Nach einer Bestimmung lösen 100 Theile Wasser bei Zimmertemperatur (23°) 0.61 Theile der bei 189—190° schmelzenden und ungefähr 2.4 Theile der bei 127° schmelzenden Säure.

Die Krystalle der beiden Säuren zeigen schon dem blossen Auge ein ganz verschiedenes Aussehen. Mein College Professor Wük hat sie krystallographisch untersucht und theilt mit, dass die höher schmelzende in langgestreckten Nadeln krystallisirt, welche ein rechtwinkliges Axensystem zeigen und wahrscheinlich rhombisch sind. Die niedriger schmelzende Säure dagegen bildet rhomboïdisch-tafelförmige Krystalle, welche ein schiefwinkliges Axensystem zeigen und wahrscheinlich monoklin sind.

Die beiden Säuren zeigen also in ihren physikalischen Eigenschaften, Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform vollständige Verschiedenheit.

Eine ausführlichere Mittheilung über die beiden Säuren, sowie über ihre Salze werde ich an anderer Stelle veröffentlichen. Auch die Aethylmethylbernsteinsäure habe ich in Untersuchung genommen.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

---

628. A. F. Holleman: Notizen über Phenylacetylen und Diphenyldiacetylen.

(Eingegangen am 15. November.)

Im Folgenden theile ich einige Versuche mit, die auf Veranlassung von Hrn. Prof. A. v. Baeyer ausgeführt wurden. Zunächst wurde nach einer besseren Methode gesucht zur Darstellung von Phenylacetylen, ausgehend einmal vom Aethylbenzol, das andere Mal von der Phenylpropiolsäure.

Die Ausbeute an Phenylacetylen aus Aethylbenzol nach dem Verfahren von Friedel und Bahlson[1]) bleibt weit hinter der theoreti-

[1]) Bull. soc. chim. 35, 55.

schen zurück. Auf folgende Weise wird sie besser. Die Umwandlung von Aethylbenzol in Monobromstyrolen wird in der von den genannten Chemikern beschriebenen Weise ausgeführt. Anstatt dies aber mit Kali in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen, gelingt die Abspaltung von Bromwasserstoff hieraus auch durch anhaltendes Kochen am Rückflusskühler mit sehr concentrirtem, überschüssigem alkoholischem Kali, worin man noch gepulvertes Kali bringt. 2 g vom so gewonnenen Product gaben 1.25 g Kupferphenylacetylen, oder 0.8 g Phenylacetylen. Es bestand also zu 40 pCt. aus den Kohlenwasserstoff.

Glaser[1]) bekam Phenylacetylen aus Phenylpropiolsäure durch Erhitzen mit Wasser auf 120°. Im offenen Gefäss gelingt die Abspaltung von Kohlensäure aus der Säure durch langsame Destillation mit der doppelten Gewichtsmenge Phenol. Das Destillat wird mit Natronlauge gesättigt und nun im Dampfstrome das Phenylacetylen übergetrieben. Ausbeute aus 10 g Säure: 2.5 g. Es ist bei dieser Darstellungsweise namentlich darauf Acht zu geben, dass beide Substanzen gut trocken sind, da sonst erhebliche Mengen Acetophenon auftreten können.

Jodphenylacetylen, $C_6H_5 . C \vdots CJ$. Diese Verbindung wurde in derselben Weise dargestellt, wie v. Baeyer die Jodverbindungen der fetten Acetylenverbindungen bereitet hat.[2]) Es wurde so eine braungelbe Flüssigkeit erhalten mit dem charakteristischen Geruch der Jodacetylenverbindungen; mit ammoniakalischer Silberlösung bildete sie Phenylacetylensilber. Beim Erhitzen trat Zersetzung ein.

Das Diphenyldiacetylen wurde nach der Methode von v. Baeyer und Landsberg[3]) dargestellt. Man reinigt es am besten durch Kochen der alkoholischen oder essigsauren Lösung mit Thierkohle. Den Schmelzpunkt fand ich bei 88° und nicht, wie Glaser (l. c.) angiebt, bei 97°. Nachstehende Analysen bewiesen die Reinheit meines Präparates:

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{10}$
C	94.91	94.61	95.05 pCt.
H	5.36	5.46	4.95 »

Wenn das Diphenyldiacetylen in alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt wird, so bildet sich eine ölige Substanz, welche mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung schwach auf Phenylacetylen reagirt. Es ist diese Spaltung ein Analogon von derjenigen, welche die Diacetylendicarbonsäure unter Einwirkung reducirender Agentien zeigt[4]), indem

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 151.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2269.
[3]) Diese Berichte XV, 57.
[4]) Diese Berichte XVIII, 680.

sie in Propionsäure verwandelt wird; hier wie dort wird das Molekül bei der mittleren einfachen Bindung gesprengt.

Wenn in essigsaurer oder ätherischer Lösung Brom im Verhältniss von 4 Atomen auf 1 Molekül des Diphenyldiacetylens unter Abkühlung zugefügt wurde, verschwand das Brom nur theilweise. Nach einiger Zeit fingen sich an Krystallblättchen auszuscheiden, die sich durch weiteres Kühlen noch vermehrten. Aus Aether umkrystallisirt erhält man zwei Arten von Krystallen: farblose, kleine, prismatische vom Schmelzpunkt 173° in geringer Menge und als Hauptproduct grössere gelbe, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 149—153° schmelzen. Die bei 173° schmelzende Verbindung hat annähernd den Bromgehalt eines Tetrabromadditonsproductes. Die anderen hatten in zwei verschiedenen Darstellungen einen Bromgehalt von 53.6 bezw. 54.6 pCt., was hinweist auf eine Verbindung $C_{16}H_{10}Br_2 . C_{16}H_{10}Br_4$, welche 54.3 pCt. Brom verlangt. Durch sehr häufiges fractionirtes Krystallisiren konnte sie aber nicht zerlegt werden.

Hrn. Prof. v. Baeyer sei schliesslich mein bester Dank gesagt für das rege Interesse, welches er mir bei diesen Versuchen stets gezeigt hat.

629. Ferd. Tiemann: Ueber das Nitril der Salicylsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXXXX, eingegangen am 17. November.]

Eine Verbindung von der Zusammensetzung des Salicylsäurenitrils ist bereits im Jahre 1856 durch Erhitzen von Salicylsäureamid auf 270—300° von H. Limpricht[1]) dargestellt und als Salicylsäureimid beschrieben worden. Dieselbe Verbindung hat L. Henry[2]) als normales Salicylsäurenitril angesprochen. E. Grimaux[3]) hat darauf hingewiesen, dass der von H. Limpricht dargestellte Körper, welcher erst bei 280—285° schmilzt, gegen chemische Agentien, z. B. concentrirte Schwefelsäure äusserst beständig ist und sich nur durch schmelzendes Kaliumhydrat in Salicylsäure umwandeln lässt, nicht das normale sondern nur ein polymeres Salicylsäurenitril sein könne. Grimaux

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 98, 256.
[2]) Diese Berichte II, 490.
[3]) Bull. Soc. chim. 13, 25.

giebt ferner an[1]), dass er durch Schmelzen von Salicylsäureamid mit Phosphorsäureanhydrid eine bei 195° schmelzende Verbindung allerdings noch nicht in analysenreinem Zustande erhalten habe, welche unter der Einwirkung von wässeriger Kalilauge unschwer in Salicylsäure und Ammoniak übergehe und daher voraussichtlich das normale Nitril der Salicylsäure sei. Dieser Körper ist denn auch als Salicylnitril in die Lehrbücher der Chemie übergegangen.

Wenn man sich überlegt, dass die Salicylsäure schon bei 156° schmilzt, erscheint ein bei 195° liegender Schmelzpunkt des Nitrils noch immer auffallend hoch, und diese Betrachtung erweckt Zweifel, ob man es in dem bei 195° schmelzenden Körper mit dem normalen Nitril der Salicylsäure zu thun habe.

Behufs Klarstellung des Sachverhalts ist auf meine Veranlassung das Salicylsäurenitril im hiesigen Laboratorium neuerdings wiederholt auf verschiedenen Wegen dargestellt worden.

J. A. Miller hat das Salicylsäurenitril nach der Methode von B. Lach[2]) aus dem Aldoxim des Salicylaldehyds bereitet und A. Spilker hat dieselbe Verbindung aus dem von ihm dargestellten Thioamid der Salicylsäure erhalten, welches bei der trocknen Destillation in Schwefelwasserstoff und Nitril zerfällt.

Der auf dem einen oder anderen Wege hergestellte Körper zeigt genau dieselben Eigenschaften, löst sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, verhält sich gegen Alkalien wie ein Phenol, giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Farbreaction, lässt sich bei vermindertem Druck nahezu unzersetzt übersieden, schmilzt aber nicht bei 195°, sondern bereits bei ca. 98°, ist leicht in Salicylsäure umzuwandeln und hat bei der Analyse genau auf das Nitril der Salicylsäure stimmende Zahlen gegeben.

Demnach darf auch der von Grimaux dargestellte, bei 195° schmelzende Körper nicht länger als das normale Nitril der Salicylsäure angesprochen werden.

Ich habe Versuche veranlasst, welche auf Aufklärung der chemischen Natur der höher schmelzenden Isomeren des Salicylsäurenitrils abzielen, glaube aber schon heute darauf aufmerksam machen zu sollen, dass das normale Nitril der Salicylsäure wenig unter 100° schmilzt, da F. Ahrens[3]) neuerdings mittheilt, dass er aus *o*-Amidophenol mittelst der Sandmeyer'schen Reaction ein bei 195° schmelzendes Salicylsäurenitril erhalten habe.

---

[1]) Bull. Soc. chim. 13, 26.

[2]) Diese Berichte XVII, 1572.

[3]) Diese Berichte XX, 2953.

Ich bemerke ferner, dass das um 98° schmelzende Salicylsäurenitril unter der Einwirkung von Hydroxylamin mit gleicher Leichtigkeit, wie z. B. das von J. A. Miller dargestellte Nitril der Anissäure in das entsprechende Amidoxim übergeht, welches übrigens, wie A. Spilker gezeigt hat, ohne Schwierigkeit auch aus dem Thioamid der Salicylsäure erhalten werden kann und ebenso wie seine Derivate eingehend von J. A. Miller und A. Spilker untersucht worden ist.

Ich hoffe, demnächst Zeit zu finden, die im Verlauf der letzten beiden Jahre im hiesigen Laboratorium ausgeführten, auf Amidoxime bezüglichen Untersuchungen im Zusammenhang zu veröffentlichen und werde bei dieser Gelegenheit auch Berichte der HHrn. J. A. Miller und A. Spilker über die Einzelheiten der von ihnen angestellten Versuche zum Abdruck bringen.

---

630. Eug. Lellmann und G. Lange: Zur Kenntniss des Chinolins. II.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir über unsere Versuche, durch welche die Constitution der aus *m*-Amidobenzolsulfonsäure entstehenden Chinolinsulfonsäure aufgeklärt wurde[1]), berichtet. Es wurde damals die fragliche Sulfonsäure in eine Carbonsäure von bekannter Constitution übergeführt und dann ein Rückschluss von letzterer auf erstere gemacht. Bei dem Interesse, welches die Sulfonsäure beansprucht, haben wir nun noch auf einem anderen Wege den chemischen Ort der Sulfonsäuregruppe ermittelt und sind dabei zu ganz demselben Resultate wie früher gelangt.

Wir operirten neuerdings nach der Methode, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Alt[2]) zur Constitutionsbestimmung der aus *m*-Amidobenzoësäure entstehenden Chinolincarbonsäure in Anwendung gebracht hatte, d. h. wir stellten aus Orthobromchinolinanasulfonsäure durch gleichzeitige Entbromung und Wasserstoffanlagerung die Tetrahydrochinolinanasulfonsäure her und verglichen dieselbe mit der aus der zu untersuchenden Chinolinsulfonsäure erhältlichen Tetrahydrochinolinsulfonsäure. Es ergab sich vollständige Uebereinstimmung der nach diesen beiden Methoden erzeugten Producte.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1446.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 237, 307.

Orthobromchinolinanasulfonsäure, $C_6H_2BrSO_3H.C_3H_3N$.

Behufs Bereitung dieser Säure hatten wir durch Sulfonirung von Brombenzol und darauf folgendes Nitriren und Amidiren die *p*-Brom-*m*-amidobenzolsulfonsäure darzustellen. Da wir hierbei einige Abweichungen von den Angaben Goslich's[1]) beobachteten, so sei Folgendes erwähnt.

Das Calciumsalz der *p*-Brombenzolsulfonsäure erhielten wir in wohl ausgebildeten, ziemlich luftbeständigen Krystallen, während Goslich nur warzenförmig gruppirte, leicht verwitternde Nadeln erwähnt. Es ergab sich die Formel $(C_6H_4BrSO_3)_2Ca + 2H_2O$ aus folgenden Bestimmungen:

0.8415 g Salz verloren bei 100° 0.0570 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6.57	6.77 pCt.

0.5805 g wasserfreien Salzes ergaben 0.0630 g Calciumoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Ca	7.81	7.75 pCt.

Hr. Professor Dr. C. Klein hatte die Güte, uns auf Grund der von Hrn. Dr. Rinne ausgeführten Messungen folgende Mittheilungen über die krystallographischen Eigenschaften der Krystalle des Calciumsalzes zukommen zu lassen:

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältniss:

$$\grave{a} : \bar{b} : \grave{c} = 0.5872 : 1 : 0.5168.$$

$$\beta = 85^0\,14'\,42''.$$

Die zum Theil gelblichen, zum Theil farblosen Krystalle haben prismatischen oder auch durch Vorwalten von $\infty P \grave{\infty}$ (010) tafelförmigen Habitus.

Spaltbarkeit vollkommen nach $\infty P \grave{\infty}$ (010).

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zu $\infty P \grave{\infty}$ (010). Dieselbe liegt im stumpfen Winkel der Axen à und è und bildet mit der Axe è einen Winkel von 37° 55′ für Natriumlicht. Erste Mittellinie die $\bar{b}$-Axe. Doppelbrechung um die erste Mittellinie positiv.

Die näheren Angaben über die nun folgende Nitrirung und Amidirung finden sich ausführlich an anderer Stelle[2]); hier sei nur noch angeführt, dass die *p*-Brom-*m*-amidobenzolsulfonsäure nicht ein undeutlich krystallinisches Pulver, wie Goslich angiebt, sondern wohl

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180, 101.

[2]) G. Lange, Inaug.-Diss. Tübingen 1887.

ausgebildete Säulen und Tafeln (aus Wasser) darstellt. Den Wassergehalt fanden wir zu einem Molekül, während Goslich $1^1/_2$ Moleküle annimmt.

1.1068 g lufttrockner Säure verloren bei 140° 0.0735 g Wasser.

Berechnet für $C_6H_3NH_2BrSO_3H\,H_2O$		Gefunden
H_2O	6.66	6.64 pCt.

0.4140 g entwässerter Säure ergaben 0.3862 g Baryumsulfat.

0.5620 g entwässerter Säure lieferten 0.4140 g Bromsilber.

Berechnet für $C_6H_3NH_2BrSO_3H$		Gefunden
S	12.70	12.81 pCt.
Br	31.74	31.35 »

Von der so als rein erkannten Säure wurden nun je 5 g mit 6—7 g Orthonitrophenol, 20 g Glycerin und 25—27 g Schwefelsäure im Luftbade unter Rücklauf 6 Stunden auf 155—160° erhitzt. Ein bedeutender Ueberschuss von diesen Reagentien ist erforderlich, da sonst leicht ein Theil der Sulfonsäure sich der Reaction entzieht. Das braune, harzige Product versetzt man mit Wasser, destillirt das Nitrophenol mit Dampf ab, fügt zu dem Rückstande etwas überschüssiges Barythydrat hinzu und kocht die filtrirte Lösung des Baryumsalzes anhaltend mit Thierkohle. Fällt man sodann das Baryum durch Schwefelsäure möglichst genau aus, so erhält man aus der vorsichtig eingedampften Flüssigkeit eine Abscheidung von kleinen, glänzenden Blättchen, welche der gewünschten Bromchinolinsulfonsäure angehören. Durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Zusatz von Knochenkohle gewinnt man die neue Verbindung in gelblichen, verwachsenen Nadeln oder Blättchen. Die Krystalle enthalten 1 Molekül Wasser, welches bei 100° entweicht.

1.2415 g lufttrockner Säure verloren 0.0729 g Wasser.

0.3475 g lufttrockner Säure lieferten 0.2115 g Bromsilber.

I. 0.5240 g lufttrockner Substanz ergaben 0.3916 g Baryumsulfat.

II. 0.3940 g ebenso 0.2955 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_9H_5BrNSO_3H + H_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.	
H_2O	5.88	5.77	—	pCt.
Br	26.14	25.89	—	»
S	10.45	10.26	10.29	»

0.3286 g bei 100° getrockneter Säure lieferten 0.4462 g Kohlendioxyd und 0.0649 g Wasser.

Berechnet für $C_9H_5BrNSO_3H$		Gefunden
C	37.48	37.03 pCt.
H	2.08	2.20 »

Das Calciumsalz der Säure bildet lange, fast farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln mit $6^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

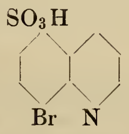
1.1430 g lufttrocknen Salzes verloren bei 120° 0.1830 g Wasser.

	Berechnet für $(C_9H_5BrNSO_3)_2Ca + 6^1/_2 H_2O$	Gefunden
H_2O	15.87	16.01 pCt.

0.5640 g entwässerten Salzes lieferten 0.0528 g Calciumoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Ca	6.51	6.70 pCt.

Diese Analysen liessen keinen Zweifel darüber, dass eine Bromchinolinsulfonsäure vorlag, die ihrer Bildungsweise nach nur die Constitution:



haben konnte.

Es wurde früher von Lellmann und Alt die Beobachtung gemacht, dass die Orthobromchinolinanacarbonsäure bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure nicht nur Wasserstoff addirte, sondern auch unschwer ihr Brom gegen Wasserstoff austauschte. Dasselbe Verhalten zeigt nun auch die Bromchinolinsulfonsäure. Behandelt man dieselbe in Portionen von 5 g acht Stunden lang im Wasserbade mit concentrirter Salzsäure und Zinn, entzinnt sodann die Lösung nach Wasserzusatz und Verjagen des grössten Theiles der Salzsäure mit Schwefelwasserstoff, so gewinnt man nach dem Erkalten des stark eingeengten Filtrats kleine Blättchen und Täfelchen und nach längerem Stehen auch büschelförmig gruppirte Nadeln. Die Krystalle erwiesen sich nach dem Abpressen und Trocknen als frei von Brom und stellten die mit einem Molekül Wasser krystallisirende

Tetrahydrochinolinanasulfonsäure

dar, wie folgende Analysen ergaben:

0.4465 g lufttrockner Säure verloren bei 100° 0.0355 g Wasser.

	Berechnet für $C_9H_{10}NSO_3H + H_2O$	Gefunden
H_2O	7.79	7.95 pCt.

0.2130 g entwässerten Säure lieferten 0.3981 g Kohlendioxyd und 0.1052 g Wasser.

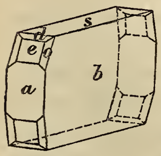
	Berechnet für $C_9H_{10}NSO_3H$	Gefunden
C	50.70	50.98 pCt.
H	5.16	5.47 »

Die Sulfonsäure zeigt das den Tetrahydrochinolinderivaten eigenthümliche Verhalten gegen oxydirende Agentien. Mit Schwefelsäure

und Kaliumpyrochromat entsteht Braunfärbung, welche durch Erhitzen an Intensität zunimmt; Eisenchlorid ruft schon in der Kälte Braunfärbung hervor, welche nach starkem Schütteln in Purpurfarbe mit bläulichem Schimmer übergeht, beim Erwärmen wird die Farbe anfangs intensiver und schlägt schliesslich in Grasgrün um; Platinchlorid erzeugt in der Wärme ebenfalls erst Braun- und dann Grünfärbung; ähnlich verhält sich Goldchlorid.

Die wasserhaltige Tetrahydrochinolinanasulfonsäure krystallisirt in zwei Modificationen, die sich leicht in einander überführen lassen, und zwar bildet sich die rhombische aus verdünnteren Lösungen, während die monosymmetrische aus concentrirteren gewonnen wird. Hr. Prof. P. Groth hatte die Freundlichkeit, uns auf Grund der von Hrn. Dr. Leppla ausgeführten Messungen folgende Angaben zu machen.

I. Rhombische Modification.



a : b : c = 0.5041 : 1 : 0.7511.

Meist nur die Combination der drei Pinakoide b = (010) $\infty \breve{P} \infty$; a = (100) $\infty \bar{P} \infty$; c = (001) oP; an manchen Krystallen treten hierzu zwei Domen: e = (101) $\bar{P} \infty$, d = (102) $^1/_2 \bar{P} \infty$; endlich zeigte ein Krystall auch die Pyramide o = (111) P.

	Beobachtet	Berechnet
o : a = (111) : (100) =	*40° 112′	—
o : b = (111) : (010) =	69° 3′	67° 17′
o : c = (111) : (001) =	59° 32′	59° 4′
c : d = (001) : (102) =	36° 35′	36° 41′
a : e = (100) : (101) =	*33° 52′	—

Spaltbar vollkommen nach c (001), unvollkommen nach a (100). Optische Axen (010), Axe a erste Mittellinie. Axenwinkel in der Luft 110° 39′.

II. Monosymmetrische Modification.

a : b : c = 0.4855 : 1 : 0.5298.

β = 55° 10′.

Dünne Täfelchen nach b = (010) $\infty P \grave{\infty}$, am Ende o = ($\bar{1}$11) P und meist auch r = (102) — $^1/_2 P \bar{\infty}$.

	Beobachtet	Berechnet
m : m =	*43° 27′	—
o : o =	*48° 13′	—
o : m =	*52° 46′	—
r : m =	88° 58′	88° 20′

Spaltbar nach b (010) vollkommen.

Axe b ist zweite Mittellinie der optischen Axen, deren Ebene $31^1/_2{}^0$ mit der Vertikalaxe bildet.

Behandelt man die früher von uns beschriebene, aus *m*-Amidobenzolsulfonsäure entstehende Chinolinsulfonsäure wie oben mit Zinn und Salzsäure, so gewinnt man leicht eine Tetrahydrochinolinsulfonsäure, die mit der soeben beschriebenen in chemischer Beziehung völlige Uebereinstimmung zeigt. Dass auch in krystallographischer Hinsicht keinerlei Unterschied besteht, war Hr. Prof. Groth so freundlich uns mitzutheilen. Zum Ueberfluss haben wir die von ihrem Krystallwasser befreite Säure noch der Elementaranalyse unterworfen:

0.1611 g lieferten 0.2974 g Kohlendioxyd und 0.0782 g Wasser.

	Berechnet $C_9H_{10}NSO_3H$	Gefunden
C	50.70	50.34 pCt.
H	5.16	5.37 »

Wir kommen also wie früher zu dem Resultat, dass bei der Anwendung der Skraup'schen Reaction auf *m*-Amidobenzolsulfonsäure eine Anasulfonsäure des Chinolins entsteht.

Auffällig erscheint, dass sowohl in der Bromsulfonsäure wie in der Bromcarbonsäure das in der Orthostellung befindliche Bromatom so leicht entfernt wird; das am Orthopunkt befindliche Halogen scheint demnach eine ähnliche, wenn auch wohl geringere Beweglichkeit zu besitzen wie das im Pyridinkern an der α-Stelle haftende.

---

631. Ad. Claus und J. Krauss: Die Sulfonsäuren des Metakresols.

(Mitgetheilt von A. Claus.)

[Eingegangen am 10. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Bei unseren ersten Versuchen, welche darauf gerichtet waren, festzustellen, ob aus dem *m*-Kresol je nach Umständen beim Sulfoniren mehrere Monosulfonsäuren erhalten werden können, ergab sich das Resultat [1]), dass immer nur eine einzige Monosulfonsäure entsteht, und zwar die, welche, wie unten bewiesen wird, die Sulfongruppe zur Hydroxylgruppe in Parastellung, also zur Methylgruppe in Orthostellung stehend enthält. Die Sulfonirung

---

[1]) Die näheren Angaben finden sich in: Krauss, Inaug. Dissertation. Freiburg i. Br. 1887.

des *m*-Kresols erfolgt recht leicht. Wenn gleiche Gewichtsmengen reines Schwefelsäurehydrat und Kresol 3 — 4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur vermischt gehalten werden, so ist der grösste Theil, wohl $^5/_6$ des Kresols sulfonirt, und wenn man ein solches Gemenge auf dem Dampfbad oder gar auf etwa 120° C. erhitzt, dann ist die Sulfonirung nach einigen Stunden beendet. Ein grösserer Ueberschuss von Schwefelsäure ist zu vermeiden, da sich sonst, in der Kälte sowohl, wie in der Wärme Disulfonsäure bildet.

Die *m*-Kresol-*p*-sulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{O}H . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{S}O_3H$, kann in drei verschiedenen Modificationen krystallisirt erhalten werden, die durch ihren Wassergehalt verschieden sind: 1) Kann dieselbe aus wässeriger Lösung, oder besser aus einer Lösung in verdünnter Schwefelsäure bei niederer Temperatur in Form von kleinen, farblosen Blättchen oder Nadeln erhalten werden, welche 2 Moleküle Wasser enthalten.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	16.0	16.1 pCt.

Diese Krystalle schmelzen bei 75° C. (uncorr.) im Krystallwasser.

2) Aus concentrirter Schwefelsäure — wie sie nach dem Sulfonirungsprocess in der Regel übrig geblieben ist — scheiden sich schöne, grosse, farblose Krystallblättchen ab, welche bei 95—96° C. (uncorr.) schmelzen und nur $1^1/_2$ Moleküle Wasser enthalten:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	12.5	12.7 pCt.

3) Die wasserfreie Säure, wie sie beim Entwässern der beiden zuerst beschriebenen Formen erhalten wird, bildet eine krystallinisch erstarrte Masse, deren Schmelzpunkt bei 118° C. (uncorr.) liegt. Bei einem Versuch, in welchem zur Sulfonirung Pyroschwefelsäure angewandt war, erhielten wir diese wasserfreie Form direct aus dem Rohproduct der Reaction in Form einer zusammengeschobenen Krystallmasse ausgeschieden. Die Analyse der wasserfreien Säure ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	44.67	44.77 pCt.
H	4.25	4.24 »

Die *m*-Kresol-*p*-sulfonsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, doch ist sie, einmal scharf entwässert, kaum mehr zerfliesslich; auch in Alkohol ist sie sehr leicht löslich, und fast ebenso leicht löst sie sich in Aether und Benzol. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zersetzt sie sich unter Bräunung und unter Entwicklung des Geruches von Kresol. Auch von ihren Salzen sind einige, wie das Baryumsalz und namentlich das Bleisalz, weniger beständig. Mit Eisenchlorid giebt die Säure, wie schon von Engelhardt und Lat-

schinoff in ihrer kurzen Notiz [1]) angegeben ist, eine schöne violette Färbung.

Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich und bildet sternförmige Aggregate von kleinen, fettglänzenden Kryställchen, die $2^1/_2$ Moleküle Wasser enthalten:

$$C_6H_3 . OH . CH_3 . SO_3K + 2^1/_2 H_2O .$$

	Berechnet	Gefunden
H_2O	16.6	16.6 pCt.
K	17.2 [2])	17.3 » [2])

Das Natriumsalz, gleichfalls in Wasser leicht löslich, krystallisirt in ähnlichen undeutlichen Aggregaten, wie das Kaliumsalz. Beide Salze geben bei 110° C. ihr Wasser ab; sie sind beim Erhitzen verhältnissmässig beständig, da ihre Zersetzung erst bei 150° C. beginnt.

Das Baryumsalz, $(C_7H_7O . SO_3)_2Ba + H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche kleine Warzen, die schon beim Trocknen über 90° C. Zersetzung erleiden:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3.4	3.1 pCt.
Ba	26.8 [2])	26.74 » [2])
S	6.26 [2])	6.01 » [2])

Das Bleisalz ist in Wasser leicht löslich, erleidet aber beim Eindampfen der wässerigen Lösung merklich Zersetzung unter Abscheidung von schwefelsaurem Blei und entwickelt in festem Zustand beim Erwärmen auf 90° C. nach kurzer Zeit den Geruch von *m*-Kresol.

Das Kupfersalz, $(C_7H_7O . SO_3)_2Cu + 3H_2O$, krystallisirt am schönsten von allen *m*-kresolsulfonsauren Salzen. In Wasser ziemlich leicht löslich, bildet es glänzende, blassgrüne, regelmässig rosettenförmig aggregirte Stäbchen und Säulchen. Das Salz lässt sich nicht gut entwässern, da es sich schon bei 110° C. zu zersetzen anfängt. Eine mit der lufttrockenen Substanz ausgeführte Kupferbestimmung liess finden 12.7 pCt. Kupfer; dies entspricht der oben gegebenen Formel, für welche sich 12.8 pCt. Kupfer berechnen. Dieses Kupfersalz unterscheidet die *m*-Kresolmonosulfonsäure wesentlich von der weiter unten erwähnten Disulfonsäure, deren Kupfersalz so leicht löslich in Wasser ist, dass es nur durch vollständiges Eintrocknen aus dieser Lösung in fester Form erhalten werden kann.

Das *m*-Kresolsulfonchlorid, $C_7H_7O . SO_2Cl$, wird durch Erhitzen eines scharf getrockneten Salzes mit der entsprechenden Menge

[1]) Zeitschr. für Chemie 1869, S. 622.

[2]) Für wasserfreie Substanz.

Phosphorpentachlorid auf 120 — 125° C. dargestellt und bildet nach dem Reinigen einen dicken, kaum beweglichen, honiggelben Syrup, der unter keinen Umständen zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.4	17.19 pCt.

Auch das aus dem Chlorid dargestellte Sulfamid krystallisirt nicht. Es ist in Wasser kaum, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich.

Zur Ortsbestimmung der von der Sulfongruppe in der *m*-Kresolsulfonsäure eingenommenen Stellung haben wir zuerst die Phosphorbromidreaction zu benutzen versucht, in der Hoffnung, durch Erhitzen der Sulfonsäure mit 3 Molekülen Phosphorpentabromid sowohl die Hydroxylgruppe, wie die Sulfongruppe durch Brom zu ersetzen und so zu einem bekannten Dibromtoluol zu gelangen. Allein die Reaction nimmt nicht den erwarteten Verlauf. Beim Erhitzen des Reactionsgemenges in zugeschmolzenen Röhren auf 120—130° C. geht eine Umsetzung scheinbar glatt vor sich, aber das Product derselben ist ein Gemenge von Dibromkresol und Tribromkresol; und wenn man auf höhere Temperatur, etwa bis 160—180° C. erhitzt, dann entstehen schwarze, schmierige Massen, aus denen ein Derivat des Kresols, welches sich von demselben durch Ersetzen der Hydroxylgruppe durch Brom ableitet, nicht isolirt werden kann. Es zeigt sich hier, was wir auch in anderen Versuchen mit den gechlorten Kresolen erfahren haben, dass die Ueberführung der Kresole in die entsprechenden Halogenderivate des Toluols wenigstens in der gewöhnlichen einfachen Weise nicht zu erreichen ist. Das oben erwähnte Gemenge von Dibrom- und Tribrom-Metakresol wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt und krystallisirt dann in farblosen glänzenden Nadeln, die keinen constanten Schmelzpunkt haben, sondern von 78—81° C. schmelzen. Sie lösen sich in wässrigem Kali leicht auf, und aus dieser Lösung fällt das Gemenge der gebromten *m*-Kresole auf Zusatz von Säuren wieder unverändert aus. Die Substanz besitzt unverkennbar den penetranten, abscheulichen Geruch, der auch den gechlorten Kresolen eigen ist. Die Brombestimmungen ergaben:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7H_6Br_2O$	C_7H_5BrO
Br	66.4	66.8	60.2	69.3 pCt.

Ein ganz gleiches Gemisch von zweifach und dreifach gebromtem *m*-Kresol erhält man übrigens auch aus der weiter unten beschriebenen *m*-Kresoldisulfonsäure, wenn man dieselbe mit 5 Molekülen Phosphorpentabromid auf 120 — 130° C. erhitzt. Ein aus dieser Säure dargestelltes Präparat liess bei der Analyse finden 67.01 pCt. Brom.

Von besserem Erfolg für die Ortsbestimmung der *m*-Kresolsulfonsäure waren die Oxydationsversuche begleitet. Erhitzt man nämlich eine verdünnte wässerige Lösung der Sulfonsäure mit Chromsäure, so wird sie unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure direct und glatt in Toluchinon übergeführt, und damit ist ein unanfechtbarer Beweis dafür geliefert, dass die Sulfongruppe bei der Sulfonirung des Metakresols zur Hydroxylgruppe in Parastellung getreten ist. Dies stimmt mit der schon in einigen anderen Fällen gemachten Beobachtung überein, dass die orientirende Einwirkung der Hydroxylgruppe die der am gleichen Benzolkern angelagerten Alkylreste bei dem Antritt eines neuen Substituenten an den Benzolkern überwiegt.

Metakresoldisulfonsäure. Lässt man *m*-Kresol mit der 4—6fachen Menge Schwefelsäure 4—5 Tage unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder erhitzt man das Gemisch einige Stunden auf dem Luftbad auf 120—140° C., so geht die Bildung der Disulfonsäure leicht vor sich; ob man einfache concentrirte oder rauchende Schwefelsäure, selbst Pyroschwefelsäure anwendet, ist ohne wesentlichen Einfluss, nur darf man die Temperatur nicht zu hoch gehen lassen und nicht zu lange erhitzen, weil sich sonst die Disulfonsäure wieder zersetzt. Ist in Folge unvollständigen Sulfonirens gleichzeitig Monosulfonsäure gebildet, so lässt sich diese leicht entfernen, da ihre Salze schwerer löslich sind, als die entsprechenden Salze der Disulfonsäure, und also zuerst auskrystallisiren. Besonders sind die Baryum- und Kupfersalze zu einer solchen Trennung geeignet.

Die *m*-Kresoldisulfonsäure hinterbleibt beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung als eine ölige Flüssigkeit, die nicht erstarrt. Sie kann daher aus dem rohen Sulfonirungsgemisch nicht, wie die Monosulfonsäure, direct gewonnen worden, sondern muss durch Ueberführung in das Barytsalz von der Schwefelsäure getrennt werden. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether und Benzol.

Die Salze der Disulfonsäure sind, wie schon gesagt, leichter löslich, wie die der Monosulfonsäure. Die Salze der Disulfonsäure mit den Schwermetallen sind beständiger.

Die Salze der Alkalien krystallisiren aus den concentrirten Lösungen in farblosen Blättchen mit fettartigem Glanz. Das Kaliumsalz entspricht der Formel: $C_7H_6O . (SO_3K)_2 + 3H_2O$.

Das Barytsalz ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich und wird nicht in deutlichen Krystallformen erhalten. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_7H_6O(SO_3)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	2.2	2.4 pCt.

Das Salz kann bis auf 140° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

Das Bleisalz bildet ein in Wasser leicht lösliches, schwachseidenglänzendes, krystallinisches Pulver, das übrigens beim anhaltenden Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Bleisulfat Zersetzung erleidet.

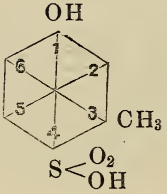
Das Kupfersalz ist in Wasser ausserordentlich löslich. Seine wässrige Lösung dampft zu einem grünen Syrup ein, der sich nach dem vollständigen Trocknen zu einem Pulver zerreiben lässt.

Das *m*-Kresoldisulfonchlorid, $C_7H_6O(SO_2Cl)_2$, in der gewöhnlichen Weise dargestellt, bildet eine dicke, schwerflüssige, honiggelbe Masse, die nicht krystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
Cl	23.1	23.19 pCt.

Auch das Disulfamid, das in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, kann nicht in fester Form erhalten werden; es bildet eine dicke, syrupförmige Masse.

Was die Stellungsbeziehungen in der *m*-Kresoldisulfonsäure anbetrifft, so wird man bei Zugrundelegung des folgenden Schemas für die Monosulfonsäure:



für die Stellung der zweiten Sulfongruppe a priori an die Stelle 5, die der Orientirung aller drei vorhandenen Substituenten widerspricht, nicht denken, sondern nur zwischen den Stellen 6 und 2 zweifelhaft sein können. Diese beiden letzten Stellungen sind von allen drei vorhandenen Substituenten zugleich orientirt, und man hätte demnach nach manchen Analogiefällen erwarten sollen, dass die beiden ihnen entsprechenden isomeren Disulfonsäuren hätten neben einander entstehen sollen. Ist, wie unsere bisherigen Versuche ergeben, wirklich nur eine Disulfonsäure entstanden, so sollte man dieser von rein theoretischem Standpunkt aus für die zweite Sulfongruppe die Stellung 6, als die bestorientirte — zu CH_3 Para-, zu OH Ortho-, zu SO_3H Meta-Stellung — zuschreiben. Unser Versuch, die Frage durch die Phosphorbromidreaction zu entscheiden, ist, wie oben erwähnt, an dem abnormen Verlauf dieser Reaction gescheitert, doch hat Hr. A. Dreher eine weitere, darauf bezügliche Untersuchung in Angriff genommen, bei der namentlich auch nochmals geprüft werden soll, ob nicht etwa doch, vielleicht in ganz ge-

ringen Mengen, bei der Sulfonirung des *m*-Kresols eine zweite Disulfonsäure gebildet wird, deren Gewinnung beim Arbeiten mit grösseren Mengen eher gelingen möchte.

Schliesslich sei erwähnt, dass es auch gelingt, durch directes Sulfoniren des *m*-Kresols eine Trisulfonsäure zu erhalten; aber freilich ist es dazu nöthig, die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure am besten unter Zusatz von Phosphorpentoxyd durch Erhitzen auf 180° C. so weit zu forciren, bis unter lebhaftem Aufschäumen Entwicklung von schwefliger Säure und theilweise Verkohlung eintritt. Dann muss die Reaction sofort unterbrochen werden, widrigenfalls schnell Alles verkohlt ist.

Von dieser *m*-Kresoltrisulfonsäure haben wir bis jetzt nur das Baryumsalz, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, dargestellt. Seine Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Ba	37.3	38.0	37.5 pCt.

Freiburg, im November 1887.

632. A. Claus und A. Stiebel: Metanitrochinolin.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unsere vor einiger Zeit in diesen Berichten (XX, 1381) vermuthungsweise angedeutete Ansicht, es möchte gelingen, durch Abänderung der Versuchsbedingungen auch die in Metastellung nitrirten Derivate des Chinolins durch Synthese aus den entsprechenden Anilinderivaten darzustellen — sind wir heute in der Lage, als durch den Versuch realisirt bestätigen zu können. — Aus dem einfachen Metanitroanilin selbst erhält man nämlich leicht, allerdings immer nur neben dem Phenanthrolin, ein Nitrochinolin, und zwar das bisher noch unbekannte Metanitrochinolin, wenn man die Synthese mit geringeren Mengen von Schwefelsäure und Glycerin, als La Coste angewendet hat, und unter Zusatz von Pikrinsäure ausführt. Ohne auf das Nähere, das Herr Stiebel an anderem Ort beschreiben wird, hier einzugehen, sei nur erwähnt, dass man bei Anwendung von 10 g Nitranilin, 2.6 g Pikrinsäure, 14 g Glycerin und 14 g Schwefelsäure die besten Ausbeuten — etwa 1 g reines *m*-Nitrochinolin — erhält. Es ist anzuempfehlen, keine grösseren

Mengen auf einmal zur Reaction zu bringen und nach der ersten, beim Erhitzen sehr stürmisch eintretenden Einwirkung die Reactionsmaasse noch einige Stunden im Sieden zu erhalten. Das in gewöhnlicher Weise von den entstandenen harzartigen Substanzen befreite Product ist wesentlich ein Gemisch von Phenanthrolin und dem neuen Nitrochinolin, von denen das Letztere unter Benutzung seiner geringen Löslichkeit in kaltem Petroläther leicht rein erhalten werden kann. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder aus kochendem Wasser erhält man das:

Metanitrochinolin in langen, dünnen, farblosen Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 131.5° C. (uncorr.) haben, also schon dadurch von dem von Claus und Kramer[1]) durch directes Nitriren des Chinolins erhaltenen Ananitrochinolin verschieden sind.

Die Analysen hatten folgendes Ergebniss:

	Berechnet	Gefunden
C	62.04	62.14 pCt.
H	3.45	4.05 »
N	16.13	15.74 » [2])

Das salzsaure Metanitrochinolin: $C_9N_6(NO_2)N . HCl$ bildet gelblichweisse lange Nadeln, die unter Gasentwicklung bei 225° C. (uncorr.) schmelzen; sie können nur aus saurer Lösung erhalten werden, da sie beim Zusammenkommen mit Wasser dissociiren. Mit Alkohol können sie, ohne Veränderung zu erleiden, gewaschen werden. — Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.86	16.82 pCt.

Das salpetersaure *m*-Nitrochinolin ist in Wasser nicht sehr leicht löslich und krystallisirt in langen, platten, atlasglänzenden Nadeln. Aus der, bei der oben angegebenen Analyse des salzsauren Salzes von dem Chlorsilber abfiltrirten, salpetersauren Lösung wurde dieses Salz in schönen Krystallen erhalten. —

Das Platindoppelsalz: $(C_9H_6(NO_2)N . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet grosse, bernsteingelbe, prismatische Krystalle;

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.88	25.69 pCt.

Durch Reduciren mit der berechneten Menge Zinnchlorür am besten in salzsaurer Lösung wird die Nitroverbindung in das

Metaamidochinolin $C_9H_6(NH_2)N$,

übergeführt. Dieses ist in Aether, Chloroform etc. leicht löslich und

[1]) Diese Berichte XVIII, 1246.

[2]) Der etwas zu geringe Befund an Stickstoff rührt daher, dass sich, wenn man die Substanz nicht mit viel Kupferoxyd mischt, stets Stickstoffhaltige Kohle in den Verbrennungsröhren ansetzt.

krystallisirt aus heisser, weingeistiger Lösung in langen, haarfeinen, gelblichen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 186° C. (uncorr.) haben. Sie sind nicht mit Wasserdampf flüchtig und liefern beim Sublimiren unter heftiger Verkohlung ein Sublimat von prachtvoll rothen, platten Krystallnadeln.

Mit der eingehenden Untersuchung dieser Basen sind wir soeben noch beschäftigt und werden die Amidoverbindung in die Oxy-, die Chlor- und die Bromverbindung überführen, um so die ganze Reihe der Metaderivate des Chinolins zu definiren.

Freiburg i. B., im November 1887.

---

633. Ad. Claus und C. Foecking: Ueber die Methyl-Duryl-Ketone aus asym. und sym. Durol.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung der Durole haben wir es am vortheilhaftesten gefunden, von Trimethylbenzol auszugehen und dasselbe mit Jodmethyl und Aluminiumchlorid zu behandeln, und zwar ist es gleichgiltig, ob man Mesitylen oder Pseudocumol anwendet, man erhält in beiden Fällen alle drei Durole neben einander, allerdings aus Mesitylen in vorwiegender Menge das asymmetrische, aus Pseudocumol vorzüglich das symmetrische Durol. In wie weit sich mit Abänderungen in den Versuchsbedingungen die Ausbeuten an den einzelnen Durolen ändern, haben wir noch nicht näher untersucht; wir erhielten befriedigende Ausbeuten von 80—85 pCt. Durolgemisch, wenn wir in folgender Weise operirten: 100 g fein gekörntes Aluminiumchlorid werden in einem mit eingeschliffenem Rückflusskühler und mit Chlorcalciumverschluss versehenen Kolben mit Schwefelkohlenstoff übergossen und dann mit einem Gemisch von 100 g Mesitylen, bezw. Pseudocumol und 140 g Jodmethyl versetzt. In der Kälte findet keine Einwirkung statt, sobald man aber auf dem Dampfbad erhitzt, tritt lebhafte Jodwasserstoff-Entwicklung ein. Nach fünftägigem Erhitzen ist die Reaction beendet, und man behandelt nun die Reactionsmasse in der üblichen Weise mit Wasser u. s. w. und destillirt mit Wasserdampf. Aus dem übergegangenen Gemenge von Schwefelkohlenstoff, Trimethylbenzol nnd den Durolen trennt man die beiden ersteren

durch fractionirte Destillation; die drei Durole kann man nicht wohl durch fractionirte Destillation von einander isoliren, ganz gut gelingt das aber durch wiederholtes fractionirtes Ausfrieren und Ausschmelzen. Man kühlt zunächst das Durolgemisch auf eine Temperatur von —10° C. ab und saugt auf einem, auf die gleiche Temperatur abgekühlten Trichter das flüssiggebliebene ab, welches wesentlich das Isodurol repräsentirt. — Der Trichter mit dem ausgefrorenen Theil wird dann aus der Kältemischung genommen und nun das bei gewöhnlicher Temperatur Geschmolzene abgesaugt. Dieses ist wesentlich das benachbarte Durol. Die zurückgebliebene Krystallmasse ist reines sym. Durol mit dem Schmelzpunkt 79° C. (uncorr.) Das asym. und das benachbarte Durol werden durch 2—3 malige Wiederholung der gleichen Manipulationen aus den ersten Producten ebenfalls rein erhalten. Die Ausbeute an *v*-Durol ist stets eine sehr geringe (Schmelzpunkt —4° C., Siedepunkt 200—204° C. (uncorr.)); für das Isodurol erhielten wir als Siedepunkt 196—197° C. (uncorr.).

Asym. Duryl-Methyl-Keton: $\overset{2.3.4.6}{(CH_3)_4}C_6H.\overset{1}{CO}.CH_3$, mittelst der Aluminiumchloridreaction in Schwefelkohlenstofflösung nach der üblichen Vorschrift dargestellt, ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Es siedet bei 253—255° C. (uncorr.) und erstarrt auch bei längerem Stehen in einer Kältemischung nicht; am Licht färbt es sich allmählich. — In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol u. s. w. ist das Keton leicht löslich, in Wasser unlöslich; mit überhitztem Wasserdampf ist es unzersetzt destillirbar. Seine Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	81.8	81.43 pCt.
H	9.1	9.3 »

Eine Dampfdichtebestimmung führte zur Moleculargrösse = 174.2. während die Formel: $C_{10}H_{13}.CO.CH_3$ dieselbe zu 176 berechnen lässt.

Die Phenylhydrazin-Verbindung bildet glänzende, schwachgelbe, verfilzte Nadeln, die sich bei 215° C., ohne vorher zu schmelzen, zu zersetzen beginnen; am Licht färben sie sich rasch braun.

Das Hydroxylamin bildet kleine Blättchen, die bei 148° C, (uncorr.) schmelzen und sich ebenfalls leicht verändern.

Durch Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer Kalilösung erhält man den dem Keton entsprechenden secundären Alkohol:

Das (2 . 3 . 4 . 6) - Tetramethylphenyl - Methyl - Carbinol: $\overset{2.3.4.6}{(CH_3)_4}$. $\overset{1}{C}OH$. H . CH_3, als eine schwachgelbe, über 300° C. siedende Flüssigkeit:

	Berechnet	Gefunden
C	80.9	81.04 pCt.
H	10.1	10.2 »

Dasselbe Carbinol erhielten wir als Hauptproduct auch bei der Reduction des Ketons mit Zink und Salzsäure; daneben entstanden, freilich nur in äusserst geringer Menge, kleine farblose Krystallblättchen, die bei 115° C. (uncorr.) schmelzen und wohl als das Pinakon anzusprechen sein dürften.

Durch vorsichtiges Oxydiren mit Kaliumpermanganat in verdünnter wässriger Lösung in der Kälte wird das Keton glatt und ohne Abspaltung von Kohlensäure zu der entsprechenden α-Ketoncarbonsäure oxydirt. Diese,

die (2 . 3 . 4 . 6)-Tetramethylphenylglyoxylsäure, $\overset{2.3.4.6}{(CH_3)_4}$. C_6H . $\overset{1}{C}O$. CO_2H, ist nach dem Reinigen ein, in Wasser wenig lösliches, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht lösliches, hellgelbes Oel, das weder beim Abkühlen in einem Kältegemisch noch nach Monate langem Stehen fest wird. Die Säure zersetzt sich leicht beim Erhitzen für sich, beim Kochen mit Wasser und noch schneller beim Kochen mit Alkalien. Ihre Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$	Gefunden
C	69.9	69.7 pCt.
H	6.7	6.6 »

Asym. Durylglyoxylsaures Natron, Na . $C_{12}H_{13}O_3 + 5H_2O$, durch vorsichtiges Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Natron dargestellt, hinterbleibt beim Eindunsten der Lösung in undeutlichen weissen Krystallkrusten. Die im Exsiccator getrocknete Krystallmasse verlor bei 110° C. 28.28 pCt. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	28.3	28.28 pCt.
Na	7.23[1])	7.46 » [1])

Das Kalisalz ist in Wasser ebenfalls ausserordentlich leicht löslich und bildet nach dem Eindunsten eine weisse, gesinterte Masse.

Der asym. durylglyoxylsaure Baryt, Ba . $(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 5H_2O$, krystallisirt aus der concentrirten Lösung in kleinen, farblosen, warzenförmigen Aggregaten, verliert das Krystallwasser beim Erhitzen auf 120° C.

---

[1]) Für das nicht entwässerte Salz.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	14.1	14.8 pCt.
Ba	21.5[1])	21.48 » [1])

Das Kalksalz krystallisirt gleichfalls erst aus concentrirter Lösung in kleinen, körnig krystallinischen Formen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$Ca . (C_{12}H_{13}O_3)_2 + 3 H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
H_2O	10.7	11.04 pCt.
Ca	7.3[1])	7.8 » [1])

Das Kupfersalz, durch doppelte Umsetzung des Barytsalzes mit Kupfersulfat dargestellt, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in kleinen, hellgrünen Krystallen, die 5 Moleküle Wasser,

$$Cu . (C_{12}H_{13}O_3)_2 + 5 H_2O,$$

enthalten. — Gefunden 16.2 pCt. — Berechnet 15.9 pCt. H_2O.

Das Silbersalz ist ein weisser, krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der sich am Licht bald braun färbt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	34.5	34.2 pCt.

Das Bleisalz ist ein weisser, klumpiger Niederschlag, der in Wasser nur sehr wenig löslich ist.

Durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer oder wässeriger Lösung geht die Isodurylglyoxylsäure leicht in die ihr entsprechende Isoduryloxyessigsäure über. Diese,

die (2.3.4.6)-Tetramethylmandelsäure, $\overset{2.3.4.6}{(CH_3)_4} . \overset{1}{C_6}H . CH(OH) . CO_2H$, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, beinahe würfelförmigen kurzen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 156° C. (uncorr.) liegt. Die Säure ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nur wenig löslich.

	Berechnet	Gefunden
C	69.2	69.1 pCt.
H	7.6	7.9 »

Von den Alkalisalzen der Isodurylglycolsäure, die in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind, erhält man

das Natronsalz beim vollständigen Eindampfen der Lösung in Form von undeutlich krystallisirten Krusten, die $1^1/_2$ Moleküle Wasser enthalten: $Na . C_{12}N_{15}O_3 + 1^1/_2 H_2O$.

---

[1]) Für das wasserhaltige Salz.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	10.4	10.0 pCt.
Na	9.01	8.9 » [1])

Das Kalisalz ist noch leichter löslich und liefert einen Trockenrückstand, un dem gar keine Krystallstructur zu erkennen ist.

Das Kalksalz krystallisirt in schönen, aus Nadeln bestehenden rosettenförmigen Aggregaten, die 8 Moleküle Wasser enthalten:

$$Ca.(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 8H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
H_2O	24.09	23.8 pCt.
Ca	6.7[1])	6.9 » [1])

Das Barytsalz krystallisirt in kleinen, farblosen Krystallen mit 3 Molekülen Wasser, die in Wasser leicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	8.9	8.7 pCt.
Ba	22.6[1])	22.3 » [1])

Durch Reduction mit Jodwasserstoff geht die Isodurylglyoxylsäure sowohl, wie die Isodurylglycolsäure in die

(2.3.4.6)-Tetramethylphenylessigsäure über, mit deren eingehenderer Untersuchung Hr. Föhlisch in meinem Laboratorium soeben beschäftigt ist.

Sym. Durylmethylketon, $\overset{2.3.5.6}{(CH_3)_4}.C_6H.\overset{1}{C}O.CH_3$, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, ist ein fester, in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirender Körper, welcher bei 63° C. (uncorr.) schmilzt und bei 251° C. (uncorr.) siedet. Die Löslichkeitsbeziehungen sind die gewöhnlichen; mit gespanntem Wasserdampf destillirbar.

	Berechnet	Gefunden
C	81.8	81.58 pCt.
H	9.1	9.2 »

Das Hydrazinderivat bildet kleine, seidenglänzende Kryställchen, die sich ohne zu schmelzen bei 225° C. zersetzen.

Mit Hydroxylamin konnte ein beständiges Condensationsproduct nicht erhalten werden.

Das sym. Durylmethylcarbinol, $\overset{2.3.5.6}{(CH_3)_4}.C_6H.\overset{1}{C}H(OH).CH_3$, krystallisirt in weissen Blättchen, welche bei 72° C. (uncorr.) schmelzen.

---

[1]) Für das wasserhaltige Salz.

Sym. Durylglyoxylsäure, (2.3.5.6)-Tetramethylphenyl-α-ketoncarbonsäure: $\overset{2.3.5.6}{(CH_3)_4}$. C_6H . $\overset{1}{CO}$. CO_2H, entsteht aus dem Keton durch Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung in der Kälte. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen, perlmutterglänzenden Schuppen, die bei 124° C. (uncorr.) schmelzen. Sie ist nicht destillirbar, sondern zersetzt sich bei etwa 280° C. — In Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff ist sie leicht löslich, in Wasser, auch in kochendem, löst sie sich nur wenig. — Die Analyse ergab.

	Berechnet	Gefunden
C	69.9	70.01 pCt.
H	6.7	7.05 »

Die Alkalisalze sind in Wasser ausserordentlich löslich und nur durch Eindunsten zur Trockne aus der Lösung in fester Form zu erhalten. Das so erhaltene Kalisalz zeigt deutlich krystallinische Structur und entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel:

$$K . C_{12}H_{13}O_3 + 5H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
H_2O	27.0	26.5 pCt.
K	11.1[1])	10.9 » [1])

Das Kalksalz krystallisirt in kleinen, undeutlichen Warzen mit 9 Molekülen Wasser, die beim Erhitzen auf 120° C. entweichen.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	27.0	26.7 pCt.
Ca	6.5	6.5 » [1])

Das Barytsalz bildet gleichfalls kleine warzenförmige Krystallaggregate, die 3 Moleküle Wasser enthalten.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	8.99	9.19 pCt.
Ba	22.5	22.3 » [1])

Das Silbersalz ist ein schwerer, krystallinischer, weisser Niederschlag, der sich am Licht schnell dunkel färbt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	34.5	34.3 pCt.

(2.3.5.6)-Tetramethylmandelsäure, sym. Durylglycolsäure. $\overset{2.3.5.6}{(CH_3)_4}$. C_6H . $\overset{1}{C}H(OH)$. CO_2H, durch Reduction mit Natriumamalgam aus der Durylglyoxylsäure dargestellt, scheidet sich aus der alkalischen Lösung in weissen Wärzchen ab, deren Schmelzpunkt zu 146° C. (uncorr.) bestimmt wurde. Die Säure ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc.

---

[1]) Für das wasserhaltige Salz.

	Berechnet	Gefunden
C	69.2	69.03 pCt.
H	7.6	8.0 »

Die Alkalisalze sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich und aus diesen Lösungen kaum krystallisirt zu erhalten.

Das Barytsalz ist gleichfalls leicht löslich und bildet undeutlich krystallisirte Krusten, die 2 Moleküle Wasser enthalten.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6.10	6.17 pCt.
Ba	23.3	22.92 »

Das Kalksalz krystallisirt in kleinen, feinen Nadeln, welche der folgenden Formel entsprechen:

$$Ca . (C_{12} H_{15} O_3)_2 + 8 H_2 O.$$

	Berechnet	Gefunden
H_2O	24.09	23.7 pCt.
Ca	6.68	6.57 »

Die Untersuchung der beschriebenen Säuren, sowie der aus ihnen durch Reduction mit Jodwasserstoff entstehenden sym. Durylessigsäure wird fortgesetzt.

Durch Oxydation mit den berechneten Mengen Kaliumpermanganat in der Wärme liefern sowohl die Durylmethylketone, wie die aus ihnen dargestellten Durylglyoxylsäuren die entsprechenden Durylcarbonsäuren. Von diesen ist die (2.3.4.6)-Tetramethylbenzoësäure ein dickes, hellgelbes Oel, das durch Abkühlen in einer Kältemischung nicht erstarrt und auch nach jetzt mehrmonatlichem Stehen nicht fest geworden ist.

Die vom sym. Durol abstammende (2.3.5.6)-Tetramethylbenzoësäure dagegen ist fest und krystallisirt in schönen, silberglänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt zu 109° C. (uncorr.) bestimmt wurde. — Eine Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
C	74.15	74.0 pCt.
H	7.8	8.02 »

Da eine Tetramethylbenzoësäure bis jetzt überhaupt noch nicht bekannt[1]) ist, so bietet die eingehendere Untersuchung dieser Säuren

---

[1]) Es findet sich in der Literatur nur über ein Nitril einer Tetramethylbenzoësäure eine Angabe von Hofmann (diese Berichte XVII, 1915). Die Säure selbst aber hat aus dem Nitril nicht erhalten werden können.

ein besonderes Interesse, zumal auch die Darstellung der dritten Isomeren, der (2. 3. 4. 5)-Tetramethylbenzoësäure, durch Oxydation des aus dem *v*-Durol resultirenden Methylketones vorauszusehen ist.

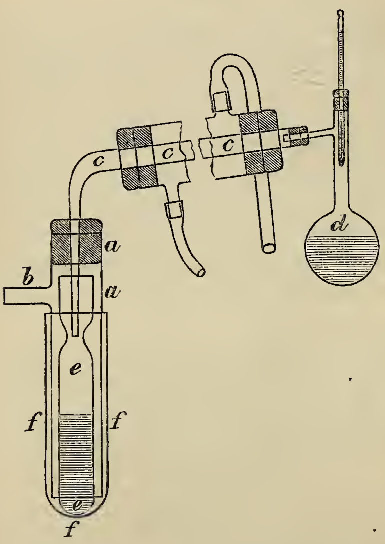
Freiburg, im October 1887.

---

634. Alexander Kaulfuss: Apparat zur Destillation von Zinkmethyl und Zinkäthyl.

(Eingegangen am 12. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit der Darstellung grösserer Mengen von Zinkmethyl und Zinkäthyl beschäftigt, construirte ich mir einen Apparat zur Destillation dieser Körper in einer Kohlensäure-Atmosphäre. Da dieser Apparat auch zur Destillation vieler anderer Körper mit Vortheil benutzt werden kann, so gebe ich in Folgendem eine kurze Beschreibung desselben.



Im Wesentlichen besteht er aus dem in der Zeichnung mit *a* bezeichneten, weiten, oben und unten offenen Glasrohr mit dem seitlichen engen Ansatz *b*; sein oberes Ende wird durch einen dichten, einfach durchbohrten Kork verschlossen, durch welchen das dünn ausgezogene und nach unten gebogene Ende eines Kühlrohres *c* geschoben ist, welches an seinem anderen Ende durch einen Kork mit dem Destillirkolben *d* verbunden werden kann. Zum Apparat gehört ferner das weite, oben offene, unten geschlossene Rohr *f*, das gut auf die Röhre *a* passend, über dieselbe geschoben werden kann. Will man nun eine im Kolben *d* befindliche Quantität von z. B. Zinkmethyl in eine Anzahl Röhren, wie *e* der Zeichnung, eindestilliren, so füllt man die gut getrockneten Röhren mit Kohlensäure und stöpselt sie zu, ferner schiebt man *f* über die Röhre *a*, welche durch ein Stativ in ihrer Lage gehalten wird und leitet einen Strom trockner Kohlensäure durch den Ansatz *b*

in den Apparat ein. Bis zu diesem Augenblick ist die Verbindung zwischen dem Kühlrohr *c* und dem Kolben *d* noch nicht hergestellt und die Oeffnung des seitlichen Ansatzrohres des Kolbens mit einem kleinen Kork verschlossen. Wenn nun der ganze Apparat inclusive Kühlrohr mit Kohlensäure angefüllt ist, stellt man die Verbindung mit *d* her und zieht langsam *f* hinunter, worauf man eine der bereit gehaltenen, mit Kohlensäure gefüllten und geöffneten Röhren *e* zuerst in *f* und, während letztere wieder über *a* geschoben wird, in der Röhre *a* hinaufschiebt. Nach kurzer Zeit verlangsamt man den Kohlensäurestrom und destillirt nun das Zinkmethyl in die Röhre *e*. Hat man genug darin, so unterbricht man die Destillation und leitet wieder mehr Kohlensäure zu. Sind die letzten Tropfen von *c* abgelaufen, so zieht man *f* mit *e* herab, stöpselt *e* zu und führt, wie vorher beschrieben, eine neue Röhre ein, worauf die Operation wieder von vorn beginnt. Die Röhre *e* kann nun zugeschmolzen werden, und da über der Flüssigkeit noch eine Schicht Kohlensäure lagert, ist auch während dieser Operation der Abschluss von der Luft ein vollkommener.

In der chemischen Fabrik von Dr. Theodor Schuchardt zu Görlitz habe ich diesen Apparat sehr oft angewendet und für den angegebenen Zweck vorzüglich befunden.

Rostock, den 11. November 1887.

---

635. Arnold Reissert: Condensationsproducte aus β-Anilidosäuren.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCLXXXXI; vorgetragen in der Sitzung vom 14. November vom Verfasser.]

β-Anilidoacrylsäure.

Die Bibrombernsteinsäure tritt, wie in einer Mittheilung von F. Tiemann und mir[1]) bereits vor längerer Zeit constatirt wurde, in siedender wässeriger Lösung leicht mit Anilin in Reaction unter Bildung zweier Verbindungen von der empirischen Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O_3$ (Schmelzpunkt 175°) resp. $C_{16}H_{12}N_2O_2$ (Schmelzpunkt 231°). Kurze Zeit nach der erwähnten Veröffentlichung theilte Hr. A. Michael[2])

[1]) Diese Berichte XIX, 626.

[2]) Diese Berichte XIX, 1377.

mit, dass er durch Einwirkung von Anilin auf Brommaleïnsäure zwei Substanzen erhalten habe, welche in ihrer Zusammensetzung und ihren physikalischen Eigenschaften mit den von mir dargestellten Körpern genau übereinstimmten. Hr. Michael sprach diese Verbindungen als Anilidomaleïnsäureanilid, $C_6H_5 . NH . C_2H < {CO_2H \atop CONHC_6H_5}$

und Anilidomaleïnsäureanil, $\begin{matrix} C_6H_5 . NH . C . CO \\ \| \\ CH . CO \end{matrix} > NC_6H_5$ an.

In dem darauf folgenden Hefte dieser Berichte [1]) habe ich darauf hingewiesen, dass die Ansicht des Hrn. Michael in Beziehung auf die Constitution der genannten Verbindungen in der That viel Wahrscheinlichkeit für sich habe und weitere Versuche über dieselben in Aussicht gestellt. Nachdem diese Arbeiten jetzt einen gewissen Abschluss erreicht haben, theile ich die Ergebnisse in Kürze mit.

Wenn man das bei der Einwirkung von Anilin auf Bibrombernsteinsäure entstehende Gemenge von Anilidomaleïnsäureanilid und Anilidomaleïnsäureanil mit Kalilauge gelinde erwärmt, so findet reichliche Bildung von Anilin statt. Wird das Anilin durch Ausschütteln mit Aether der Lösung entzogen und die letztere dann mit Säure genau neutralisirt, so fällt eine gelbliche, sandig-krystallinische Masse aus, während gleichzeitig starke Kohlensäureentwicklung stattfindet. Das Reactionsproduct ist ein Gemenge der erwarteten Anilidomaleïnsäure mit einer um eine Carboxylgruppe ärmeren Säure. Da es nicht gelang, die Kohlensäureabspaltung vollständig zu vermeiden und eine Trennung des entstehenden Säuregemisches gleichfalls nicht erzielt werden konnte, so wurde das ursprüngliche Gemenge der Anilide mit Kalilauge einige Zeit im Sieden erhalten, behufs vollständiger Ueberführung der primär gebildeten Anilidomaleïnsäure in die erwähnte Monocarbonsäure. Diese wurde dann wieder in der erwähnten Weise in Freiheit gesetzt. Als beste Reinigungsmethode der so gewonnenen Säure erwies sich die Ueberführung in ihr Natronsalz. Die auf Zusatz von Essigsäure ausfallende Masse wurde in absolutem Alkohol gelöst und zu der filtrirten, heissen Lösung die berechnete Menge Natron in verdünnter wässeriger Lösung zugesetzt.

Beim Erkalten krystallisirte alsdann das Natronsalz der neuen Säure in seideglänzenden weissen Blättchen aus, welche abgesaugt und in Wasser gelöst wurden. Aus der Lösung fiel auf Zusatz von Essigsäure die freie Säure als rein weisse, sandige Krystallmasse aus. Beim Trocknen derselben konnte trotz der grössten Vorsicht eine geringe Zersetzung unter Gelbfärbung nicht vermieden werden, jedoch lieferte die Analyse Zahlen, welche mit den für die erwartete Anilido-

[1]) Diese Berichte XIX, 1644.

acrylsäure, $C_6H_5 . NH . C_2H_2 . CO_2H$, berechneten genügend übereinstimmen.

	Theorie		Versuch I	Versuch II	Versuch III	
C_9	108	66.26	65.52	66.10	—	pCt.
H_9	9	5.52	5.65	5.56	—	»
N	14	8.59	—	—	8.99	»
O_2	32	19.63	—	—	—	»
	163	100.00.				

Die Anilidoacrylsäure, welche, wie ihre weiter unten beschriebene Umwandlung zeigt, als β-Anilidoacrylsäure, $C_6H_5 . NH . CH : CH . CO_2H$, aufzufassen ist, schmilzt bei 194° [1]) unter vorheriger Braunfärbung und theilweiser Zersetzung. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Aether und ist fast unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroïn und Chloroform; auch in verdünnten Säuren löst sie sich in der Kälte nicht auf.

Die Bildung der β-Anilidoacrylsäure aus Anilidomaleïnsäureanil lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$1)\quad \begin{matrix} C_6H_5.NH.C.CO \\ \Vert \\ CH.CO \end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5 + H_2O = C_6H_5.NH.C_2H\!<\!\begin{matrix} CO_2H \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$$

Anilidomaleïnsäureanil — Anilidomaleïnsäureanilid

$$2)\quad C_6H_5.NH.C_2H\!<\!\begin{matrix} CO_2H \\ CONHC_6H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.NH.C.CO_2H \\ \Vert \\ CH.CO_2H \end{matrix} + NH_2C_6H_5$$

Anilidomaleïnsäure

$$3)\quad \begin{matrix} C_6H_5 . NH . C . CO_2H \\ \Vert \\ CH . CO_2H \end{matrix} = CO_2 + C_6H_5 . NH . CH : CH . CO_2H$$

β-Anilidoacrylsäure.

Die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes der β-Anilidoacrylsäure giebt mit Metallsalzlösungen die folgenden Reactionen:

Calciumchlorid erzeugt einen weissen, flockigen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Niederschlag.

Baryumchlorid giebt ein in Wasser schwerlösliches, krystallinisches Salz.

Ferrosulfat fällt grauweisse Flocken.

---

[1]) In meiner früheren Mittheilung hatte ich 192° als Schmelzpunkt der Säure angegeben. Wahrscheinlich hatte ich nicht ganz reine Substanz in Händen, doch ist eine ganz genaue Bestimmung des Schmelzpunktes der Säure wegen ihrer Zersetzlichkeit bei der Schmelztemperatur überhaupt nicht ausführbar.

Ferrichlorid giebt einen schlammigen braunen Niederschlag, der sich bei längerem Stehen wieder auflöst.

Kupfersulfat liefert das Kupfersalz $(C_9H_8NO_2)_2Cu$ als grünen, sehr voluminösen, unlöslichen Niederschlag.

	Theorie	Versuch
Cu	16.37	16.49 pCt.

Quecksilberchlorid erzeugt weisse, schwerlösliche Krystalle.

Silbernitrat lässt das Silbersalz als weissen, voluminösen, unlöslichen Niederschlag entstehen, welcher langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Silber erleidet.

Bleinitrat giebt gleichfalls ein schwerlösliches, voluminöses Salz.

Das Natronsalz hat im lufttrocknen Zustande die Zusammensetzung $C_9H_8NO_2Na + 2^1/_2$ aq. Seine Darstellung ist bereits oben beschrieben worden. Die Analyse ergab:

	Theorie	Versuch
H_2O	19.56	19.13 pCt.
Na[1]	12.43	12.61 »

Der Aethyläther der Anilidoacrylsäure wurde erhalten durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure. Es wird hierbei nicht wie bei den α-Anilidosäuren von Tiemann und Stephan[2]) und den von mir untersuchten α-Phenylhydrazidosäuren[3]) das salzsaure Salz des Aethers abgeschieden, sondern die Lösung enthält den freien Aether, welcher durch Eindampfen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde. Die Analyse ergab folgende mit der Formel $C_6H_5NH.CH:CH.CO_2C_2H_5$ übereinstimmende Zahlen:

	Theorie		Versuch
C_{11}	132	69.11	68.91 pCt.
H_{13}	13	6.81	7.15 »
N	14	7.33	— »
O_2	32	16.75	— »
	191	100.00.	

Der Aether schmilzt bei 143 — 144°.

Die β-Anilidoacrylsäure löst sich, wie schon erwähnt, in verdünnten Säuren in der Kälte nicht auf, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen geht sie jedoch bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher beim Erwärmen in Lösung. Wenn man die entstandene rothe

---

[1]) In dem bei 100° entwässerten Salz.

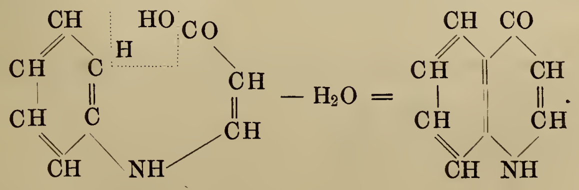
[2]) Diese Berichte XV, 2034.

[3]) Diese Berichte XVII, 1451.

Lösung in Wasser giesst, so scheiden sich braune Flocken aus, welche eine neue, aus der β-Anilidoacrylsäure durch Wasserentziehung entstandene Substanz darstellen. Derselbe Körper bildet sich, wenn die Anilidoacrylsäure kurze Zeit über ihren Schmelzpunkt, d. h. auf ca. 200° erhitzt wird. Die Masse schäumt stark auf und erstarrt nach Beendigung der Reaction leicht zu einem braun gefärbten Kuchen, welcher in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Aceton schwer löslich ist. Durch häufiges Lösen in Aceton, Fällen mit Wasser und darauf folgendes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man den Körper in goldgelben Blättchen, welche bei 235° schmelzen. Obgleich die gelbe Farbe der Substanz nicht eigen ist, so gelingt es doch durch Umkrystallisiren selbst unter Zusatz von Thierkohle nicht, dieselbe zu entfernen, und nur bei der trocknen Destillation wurde eine kleine Menge der Substanz in farblosen Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt jedoch mit der gelben Substanz übereinstimmte. Die Analyse der gereinigten Verbindung lieferte folgende auf die Formel C_9H_7NO stimmende Zahlen:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_9	108	74.48	74.37	—	pCt.
H_7	7	4.83	5.19	—	»
N	14	9.65	—	10.07	»
O	16	11.04	—	—	»
	145	100.00.			

Die Substanz entwickelt beim Erhitzen einen charakteristischen, angenehm aromatischen Geruch; sie ist indifferenter Natur und löst sich, wie schon erwähnt, sehr schwer in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. In chemischer Beziehung ist sie sehr wenig reactionsfähig; sie ist ferner fast ganz unlöslich in Säuren und Alkalien. Durch Kochen mit Kalilauge wird keine Spur von Anilin entwickelt, eine Wanderung des Anilinrestes von dem β-Kohlenstoffatom an die Carboxylgruppe erscheint somit ausgeschlossen. Die Wasserabspaltung lässt sich mithin nur durch ein Eingreifen der Carboxylgruppe in den Benzolkern erklären, und zwar ist es die Orthostelle in Beziehung zum Amidrest, mit welcher das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe in Bindung tritt. Die Reaction lässt sich in folgender Weise schematisch darstellen:



Das obige Schema entspricht einem γ-Ketodihydrochinolin[1]).

Dass der Körper in der That der Chinolinreihe angehört, wurde dadurch bewiesen, dass er bei der Destillation über erhitztem Zinkstaub im Kohlensäurestrom in Chinolin übergeht. Die letztgenannte Base wurde an ihrem Geruch, ihren Reactionen, sowie namentlich an dem charakteristischen, bei 225^0 schmelzenden Platinchloriddoppelsalz mit Sicherheit erkannt.

Die nähere Beschreibung des γ-Ketodihydrochinolins, welches ich auch auf einem anderen Wege gewonnen habe, wird in einer späteren Publication erfolgen.

---

636. Arnold Reissert: Zur Kenntniss der α-Phenylhydrazidopropionsäuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium, No. DCLXXXXII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. November vom Verfasser.)

Eine α-Phenylhydrazidopropionsäure, $\underset{CH_3}{C_6H_5N_2H_2\dot{C}H . CO_2H}$, erhielten Fischer und Jourdan[2]) durch Reduction der von ihnen dargestellten Phenylhydrazinbrenztraubensäure, eine zweite von dieser verschiedene Säure gleicher Zusammensetzung gewann ich[3]) durch successive Einwirkung von Blausäure und Phenylhydrazin auf Acetaldehyd und Verseifung des entstandenen Nitrils.

Im letzten Hefte dieser »Berichte« beschreiben nun die HH. Japp und Klingemann[4]) die Darstellung einer dritten α-Phenylhydrazidopropionsäure, welche durch Reduction der Benzol-α-azopropionsäure entsteht.

Der von mir erhaltenen Säure (vom Schmelzpunkt 182^0) kommt unzweifelhaft die Constitution $\begin{matrix} CH_3 . CH . CO_2H \\ C_6H_5 . N . NH_2 \end{matrix}$ zu, wie aus ihrer Spaltung in α-Anilidopropionsäure und Ammoniak bei der Reduction

---

[1]) Vergl. Baeyer, Nomenclatur ketonartiger Substanzen, diese Berichte XIX, 160.

[2]) Diese Berichte XVI, 2241.

[3]) Diese Berichte XVII, 1451.

[4]) Diese Berichte XX, 2942.

hervorgeht. Der Säure von Fischer und Jourdan sprach ich die Constitution $\begin{matrix} CH_3 . CH . CO_2H \\ C_6H_5 . NH . NH \end{matrix}$ zu, weil sie erstens von der meinigen ganz verschieden ist und weil zweitens bei ihrer Darstellung aus Phenylhydrazinbrenztraubensäure Anilin als Nebenproduct auftritt. Die Säure der HH. Japp und Klingemann hat ihrer Bildungsweise nach gleichfalls die symmetrische Constitution $\begin{matrix} CH_3 . CH . CO_2H \\ C_6H_5 . NH . NH \end{matrix}$, jedoch geben die genannten Autoren für dieselbe den Schmelzpunkt 162° an, während Fischer und Jourdan 152—153° als Schmelzpunkt ihrer Säure gefunden haben. Es muss daher bis auf weiteres unentschieden bleiben, ob die Fischer-Jourdan'sche Säure in der That die symmetrische Constitution besitzt, da das Auftreten von Anilin auch durch weitergehende Zersetzung erklärt werden könnte.

Ich beabsichtige, diese Frage demnächst auf experimentellem Wege zu entscheiden.

---

637. Peter Griess und G. Harrow: Ueber die Einwirkung aromatischer Diamine auf Zuckerarten.

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 18. November.)

In der gegenwärtigen Mittheilung möchten wir eine kurze Uebersicht über die Resultate geben, welche wir beim Studium der Einwirkung von Arabinose und Galactose auf einige aromatische Diamidoverbindungen erhalten haben.

Arabinose und *o*-Diamidobenzol.

Gemäss unseren früheren Angaben[1]) werden aus Traubenzucker und *o*-Diamidobenzol, unter geeigneten Bedingungen, nicht weniger als vier neue Körper erhalten; die Einwirkung der Arabinose auf *o*-Diamidobenzol dagegen ist viel weniger verwickelt, indem sie, unter denselben Umständen, zur Bildung von nur zwei neuen Verbindungen Veranlassung giebt. Da die eine der letzteren von gummiartiger Beschaffenheit ist und überhaupt wenig Einladendes zu einem genaueren Studium zu bieten schien, so haben wir dieselbe vorläufig nicht näher unter-

---

[1]) Diese Berichte XX, 2205.

suchen wollen, über die andere aber, die sehr gute physikalische Eigenschaften besitzt, sind wir im Stande hier einige eingehendere Angaben zu machen. Wir möchten dieselbe als

Arabino-*o*-Diamidobenzol

bezeichnen. Was dessen Darstellung anbelangt, so hat man nur nöthig, die neutralen oder auch mit etwas Essigsäure versetzten wässrigen Lösungen von 1 Molekül *o*-Diamidobenzol und zwei Molekülen Arabinose[1]) mit einander zu vermischen und die Mischung dann so oft unter Wiederersetzen des verdunstenden Wassers nahezu zur Trockene einzudampfen, bis keine Vermehrung der sich bildenden Krystalle mehr bemerkbar ist. Werden letztere nun von der Mutterlauge, in welcher sich die erwähnte gummiartige Substanz befindet, durch Filtration getrennt und dann, mit Anwendung von etwas Thierkohle, mehrmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt, so erhällt man sie vollständig rein.

Ihre Analyse ergab Zahlen, welche zu der Formel

$$C_{11}H_{14}N_2O_4 = C_6H_4{<}{}^{NH}_{NH}{>}C_5H_8O_4 \text{ führten.}$$

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	55.46	55.53 pCt.
H_{14}	14	5.88	6.00 »
N_2	28	11.76	12.07 »
O_4	64	26.90	—
	238	100.00	

Was die Entstehungsweise des Arabino-*o*-Diamidobenzols anbelangt, so ist diese nur dann leicht verständlich, wenn man sich der Ansicht von Kiliani[2]) anschliesst, nach welcher die Arabinose nicht isomer dem Traubenzucker ist, sondern die Formel $C_5H_{10}O_5$ besitzt. Bei Zugrundelegung dieser Formel könnte dann die Bildung des Ara-

[1]) Die zu diesen Versuchen dienende Arabinose verdanken wir zum Theil der Güte unseres Freundes Hrn. C. O' Sullivan, zum Theil haben wir sie uns selbst, aus arabischem Gummi, dargestellt, und zwar nach einer sehr ausgezeichneten, aber noch nicht veröffentlichten Methode, für deren Kenntniss wir ebenfalls diesem Chemiker verpflichtet sind. Es zeigte diese Arabinose alle die ihr von ihrem Entdecker Scheibler und anderen Forschern zugeschriebenen Eigenschaften, bis auf eine. Nach Angaben von Lippmann (Diese Berichte XVII, 2239), soll nämlich die Arabinose durchaus keine Birotation zeigen, während unsere Präparate sehr stark birotirend waren. Als wir diese Beobachtung Hrn. O' Sullivan mittheilten, versicherte er uns, dass er die Birotation der Arabinose, wenigstens der aus Gummi dargestellten, früher ebenfalls schon beobachtet habe.

[2]) Diese Berichte XX, 344.

bino-*o*-Diamidobenzols in ähnlicher Weise erklärt werden wie diejenige des, in unserer vorigen Mittheilung beschriebenen, Gluco-*o*-Diamidobenzols, nämlich nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_4(NH_2)_2}_{o\text{-Diamidobenzol}} + \underbrace{C_5H_{10}O_5}_{\text{Arabinose}} = \underbrace{C_6H_4{<}{}^{NH}_{NH}{>}C_5H_8O_4}_{\text{Arabino-}o\text{-Diamidobenzol}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{H_2}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Betreffs des dieser Gleichung gemäss sich abspaltenden, aber nicht im freien Zustande auftretenden Wasserstoffs nehmen wir an, dass derselbe bei der Bildung der eingangs erwähnten gummiartigen Substanz seine Verwendung findet.

Folgendes sind die wichtigsten Eigenschaften des Arabino-*o*-Diamidobenzols. Dasselbe krystallisirt in kleinen weissen Nädelchen, die selbst in kochendem Wasser nur schwer löslich sind und sich daraus beim Erkalten zum grössten Theile wieder ausscheiden. Noch viel weniger leicht als von heissem Wasser wird es von heissem Alkohol aufgenommen, und so gut wie gar nicht von Aether. Es hat einen schwach bitteren Geschmack und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Die Fehling'sche Lösung wird nicht davon reducirt, die Polarisationsebene des Lichtes aber dreht es nach rechts. Obwohl dasselbe sich vorzugsweise wie eine organische Base verhält, so wird es doch auch von Kalilauge leicht gelöst, daraus aber durch Neutralisation mit Essigsäure wieder ausgeschieden. Im Haarröhrchen erhitzt, schmilzt es unter Aufschäumen und Zersetzung, jedoch stets genau bei derselben Temperatur, nämlich bei 235°. Beim stärkeren Erhitzen in einer Probirröhre entwickelt es weisse, nach verbrennendem Zucker riechende Dämpfe, während der grösste Theil verkohlt. Merkwürdig ist seine ausserordentlich grosse Beständigkeit. Selbst stundenlanges Kochen mit der stärksten Salzsäure oder Kalilauge bewirkt keine Veränderung desselben; erst wenn man es mit kaustischem Kali zum Schmelzen erhitzt, erleidet es Zersetzung, ohne dass jedoch irgend welche Schwärzung zu bemerken wäre. Von seinen Verbindungen mit Säuren haben wir bis jetzt nur zwei dargestellt.

Salzsaures Arabino-*o*-Diamidobenzol.

Es ist in Wasser schon in der Kälte sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in kugeligen Gebilden, die ihrerseits wieder aus sehr kleinen Blättchen oder Nädelchen zusammengesetzt sind. Aus verdünnter, heisser Salzsäure, in welcher es ziemlich schwer löslich ist, schiesst es in grösseren Blättchen an.

Die Bestimmung seines Gehaltes an Salzsäure ergab:

Berechnet für $C_6H_4\left<{NH \atop NH}\right>C_5H_8O_4, HCl$		Gefunden I.	II.
HCl	13.30	12.97	13.[illegible] pCt.

Bromwasserstoffsaures Arabino-*o*-Diamidobenzol.

Es unterscheidet sich in seinen physikalischen Eigenschaften nur sehr wenig von dem zuvor beschriebenen Salze. Eine Bromwasserstoffsäurebestimmung desselben ergab:

Berechnet für $C_6H_4\left<{NH \atop NH}\right>C_5H_8O_4, HBr$		Gefunden
HBr	25.40	25.30 pCt.

Arabino-*m*-*p*-Diamidotoluol,

$$C_6H_3\begin{cases}(CH_3) \\ NH \\ NH\end{cases}\!\!\!>C_5H_8O_4.$$

Diese Base entsteht unter ganz denselben Erscheinungen, wie die zuvor beschriebene, bei der Einwirkung von Arabinose auf *m*-*p*-Diamidotoluol. Sie krystallisirt ebenfalls in schwach bitter schmeckenden, kleinen, weissen Nädelchen, ist aber noch schwerer löslich in Wasser als das Arabino-o-diamidobenzol, dem sie aber in allen anderen Beziehungen so sehr gleicht, dass eine weitere Aufzählung ihrer Eigenschaften füglich unterbleiben kann. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 238°. Bei ihrer Analyse wurden die folgenden Resultate erhalten:

Berechnet nach der Formel $C_6H_3\begin{cases}(CH_3) \\ NH \\ NH\end{cases}\!\!\!>C_5H_8O_4$		Gefunden
C	57.14	56.99 pCt.
H	6.35	6.42 »

Arabino-γ-Diamidobenzoësäure,

$$C_6H_3\begin{cases}COOH \\ NH \\ NH\end{cases}\!\!\!>C_5H_8O_4 + 2H_2O.$$

Sie entsteht, und zwar ebenfalls unter gleichzeitiger Bildung einer gummiartigen Substanz, wenn man die Arabinose in der vorgeschriebenen Weise auf γ-Diamidobenzoësäure $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1) \\ NH_2 & (2) \\ NH_2 & (3)\end{cases}$ einwirken lässt. Man reinigt sie leicht durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in welchem sie schwer löslich ist und woraus sie

beim Erkalten fast vollständig in Nadeln oder sehr kleinen schiefen Prismen wieder auskrystallisirt.

In grösseren Prismen wird sie erhalten, wenn man ihre ammoniakalische Lösung langsam auf dem Wasserbade eindunsten lässt, wobei sie sich, nach und nach, ammoniakfrei wieder abscheidet. Kochender starker Alkohol nimmt sie nur sehr wenig und Aether fast gar nicht auf. Sie hat einen schwach säuerlichen Geschmack, färbt Lakmuspapier roth, reducirt nicht die Fehling'sche Lösung und dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts. Sie schmilzt im Haarröhrchen bei 235⁰ unter gleichzeitiger Zersetzung. Die Analyse der bei 120⁰ getrockneten Substanz lieferte die folgenden Resultate:

Berechnet nach der Formel:

$$C_6H_3\begin{array}{l}\diagup COOH\\ -NH\\ \diagdown NH\end{array}\!\!>C_5H_8O_4$$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	51.06	50.81	50.91 pCt.
H	4.96	5.12	4.98 »
N	9.93	10.34	— »

Im lufttrockenen Zustande enthält die Arabino-γ-Diamidobenzoësäure noch zwei Moleküle Krystallwasser, von denen eins schon bei 100⁰, das andere aber erst bei etwa 120⁰, abgegeben wird.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_6 + 2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
$2H_2O$	11.32	11.28	11.20 pCt.

Mit Basen und auch mit Chlorwasserstoffsäure verbindet sich die neue Diamidosäure zu salzartigen Verbindungen, erleidet aber durch diese Reagentien, selbst wenn diese äusserst concentrirt sind und auch beim längeren Kochen damit, durchaus keine weitere Veränderung.

Baryumsalz.

Es entsteht wenn man eine kochende wässrige Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Baryum digerirt, filtrirt und das Filtrat nahezu zum Syrup eindampft. Versetzt man diesen mit Weingeist, so fällt das Salz als eine weisse, amorphe Masse aus. Krystallisirt haben wir dasselbe noch nicht erhalten können. Eine Baryumbestimmung des bei 105⁰ getrockneten Salzes ergab:

	Berechnet für $(C_{12}H_{13}N_2O_6)_2Ba$	Gefunden
Ba	19.50	19.31 pCt.

Arabino-γ-Diamidobenzoësaures Silber.

Es fällt als ein weisser Niederschlag aus, wenn die ammoniakalische Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber vermischt wird. In viel überschüssigem Ammoniak ist es löslich, wird aber daraus beim Kochen als sandiges weisses Pulver wieder ausgeschieden.

Salzsaure Arabino-γ-Diamidobenzoësäure, $C_{12}H_{14}N_2O_6, HCl$.

Diese Verbindung krystallisirt in kleinen weissen Nadeln aus, wenn man die freie Säure in verdünnter heisser Salzsäure löst und dann erkalten lässt. Um sie zur Analyse vorzubereiten, wird sie auf einem Filter gesammelt, zwischen Fliesspapier gepresst und dann sofort weiter über Aetzkalk getrocknet. Die trockene Verbindung wird schon durch kaltes Wasser wieder in Salzsäure und freie Arabino-γ-Diamidobenzoësäure zerlegt, woraus sich ergiebt, dass die basischen Eigenschaften der letzteren nur schwach ausgeprägt sind.

Galactose und *o*-Diamidobenzol.

Es stand zu erwarten, dass sich die Galactose dem *o*-Diamidobenzol gegenüber wie die Glucose verhalten und damit, wie die letztere, vier neue Verbindungen bilden würde. Diese Vermuthung hat sich jedoch nicht bestätigt, indem der Versuch ergeben hat, dass sich die Einwirkung der Galactose auf das *o*-Diamidobenzol in derselben einfachen Weise vollzieht wie diejenige der Arabinose. Neben einer gummiartigen Substanz wird dabei nämlich ebenfalls nur noch eine neue Verbindung gebildet, die isomer ist mit dem in unserer vorigen Notiz beschriebenen Gluco-*o*-Diamidobenzol und die in dem Folgenden kurz gekennzeichnet werden soll.

Galacto-*o*-Diamidobenzol,

$$C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}}{>}C_6H_{10}O_5.$$

Die Darstellung desselben unterscheidet sich in nichts von derjenigen des Arabino-*o*-diamidobenzols, weshalb nähere Angaben darüber unterbleiben können. Auch in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigt es mit der letzteren Base eine sehr grosse Uebereinstimmung und namentlich besitzt es auch dieselbe grosse Beständigkeit, wie diese, den Säuren und Alkalien gegenüber. Es krystallisirt in weissen Nädelchen, die häufig warzenförmig gruppirt sind, sich schwer in heissem Wasser lösen, noch weniger in kochendem starken Alkohol und gar nicht in Aether. Sein Geschmack ist bitter und zugleich etwas brennend. In verdünnter Salzsäure gelöst ist es rechtsdrehend. Es verändert nicht die Fehling'sche Lösung und schmilzt im Haarröhrchen erhitzt bei 246° aber unter gleichzeitiger Zersetzung.

Seine Analyse ergab:

Berechnet nach der Formel: $C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}}{>}C_6H_{10}O_5$		Gefunden
C	53.73	53.71 pCt.
H	5.97	6.07 »
N	10.44	— »

Die Bildung des Galacto-*o*-diamidobenzols kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\underbrace{C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2}}_{o\text{-Diamidobenzol}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Galactose}} = \underbrace{C_6H_4<^{NH}_{NH}>C_6H_{10}O_5}_{\text{Galacto-}o\text{-diamidobenzol.}} + H_2O + H_2$$

Salzsaures Galacto-*o*-diamidobenzol.

Es krystallisirt in weissen, schon in kaltem Wasser sehr leicht löslichen Nädelchen, die aus ihrer sehr concentrirten wässrigen Lösung durch Salzsäure zum grössten Theile wieder ausgeschieden werden. Wie die nachstehende Analyse ergiebt, erhält es $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser.

Berechnet nach der Formel: $C_6H_4<^{NH}_{NH}>C_6H_{10}O_5, HCl + 1^1/_2 H_2O$		Gefunden
HCl	11.99	11.98 pCt.
$1^1/_2 H_2O$	8.14	7.86 »

Bromwasserstoffsaures Galacto-*o*-Diamidobenzol.

Dasselbe krystallisirt ebenfalls in in Wasser sehr leicht und in Salzsäure sehr schwer löslichen Nädelchen, mitunter aber auch in Wärzchen oder schmalen Blättchen. Es enthält kein Krystallwasser. Seine Analyse ergab:

Berechnet nach der Formel: $C_6H_4<^{NH}_{NH}>C_6H_{10}O_5, HBr$		Gefunden
HBr	23.20	22.94 pCt.

Galacto-γ-Diamidobenzoësäure,

$$C_6H_3\begin{matrix}\diagup COOH \\ -NH \\ \diagdown NH\end{matrix}\!\!>C_6H_{10}O_5 + H_2O.$$

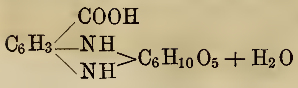
Diese neue Säure, welche in der bekannten Weise, durch Einwirkung von Galactose auf γ-Diamidobenzoësäure erhalten wird, krystallisirt in kleinen Wärzchen oder Nädelchen und stimmt auch in allen anderen Beziehungen mit der ihr entsprechenden Arabinosäure so vollständig überein, dass auch bei ihr eine eingehendere Beschreibung vollständig unnöthig erscheint.

Ihre Analyse ergab:

Berechnet nach obiger Formel:		Gefunden
C	50.00	49.93 pCt.
H	5.12	5.44 »

Die lufttrockene Säure enthält noch ein Molekül Wasser, welches bei 110° leicht abgegeben wird.

Berechnet nach der Formel:



Gefunden

H_2O	5.45	5.35 pCt.

In einer späteren Mittheilung hoffen wir Einiges über die Einwirkung von Zuckerarten auf aromatische Triamidoverbindungen berichten zu können.

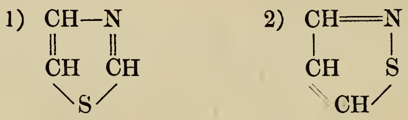
---

638. A. Hantzsch und J. H. Weber: Ueber Verbindungen des Thiazols (Pyridins der Thiophenreihe).

(Eingegangen am 18. November.)

Unter Thiazolen verstehen wir diejenigen Stickstoff und Schwefel in ringförmiger Bindung mit Kohlenstoff enthaltenden Substanzen von der Formel $(CH)_3NS$, welche sich zum Pyridin verhalten, wie das Tiophen zum Benzol.

Thiazole werden voraussichtlich in zwei Isomeren existiren:



von welchen das erstere, aus sogleich ersichtlichen Gründen schlechthin Thiazol genannt, auch als Verwandtes des Glyoxalins, das zweite, eventuell als Isothiazol zu bezeichnende, als solches des Pyrazols erscheint:

Thiazol Glyoxalin Isothiazol Pyrazol

Von diesen einfachen Thiazolen ist vorläufig noch keines im freien Zustande bekannt; dagegen ist, worauf A. W. Hofmann vor kurzem selbst aufmerksam gemacht hat, das von ihm vor geraumer

Zeit beschriebene »Methenylamidophenylmercaptan« der dem Chinolin entsprechende Schwefelkörper

[1])

vielleicht dürfte dieses »Thiazol der Naphtalinreihe« nach dem anlässlich der Nomenclatur complicirterer Furfuranderivate gemachten Vorschläge[2]) auch als »Benzothiazol« bezeichnet werden.

Lässt man sich von ähnlichen Betrachtungen noch etwas weiter leiten, so erscheinen gewisse Condensationsproducte der *o*-Amidophenole und die aus *o*-Diaminen hervorgehenden, glyoxalinartigen »Anhydrobasen« als ganz entsprechende Derivate von Körpern, welche mit dem oben erwähnten Thiazol eine der benzolähnlichen Trias (Thiophen, Pyrrol, Furfuran) parallele pyridinähnliche Reihe bilden; eine Beziehung, welche man durch die Bezeichnungen und Formeln

Thiazol Imidazol Oxazol

zum Ausdruck bringen könnte.

Hiernach wäre das sogenannte Methenyl- oder Carbamidophenol,

$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\rangle CH$ = Benzoxazol, das sogen. Methenyl-Phenylenamidin

$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\right\rangle CH$ = Benzimidazol u. s. w.

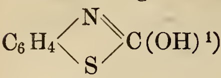
Endlich sei noch ein Vorschlag zur Benennung einer besonders ausgezeichneten Reihe von Substitutionsproducten aller derartigen Substanzen gemacht. Ein Ueberblick über diese Derivate zeigt einmal, dass dieselben ganz vorwiegend das zwischen den beiden fremdartigen Atomen eingeschlossene Kohlenstoffatom betreffen, also der Formel

$\left.\begin{matrix}\text{———N}\\\text{—(S,NH,O)}\end{matrix}\right\rangle CX$ entsprechen. Man gedenke der homologen Condensationsproducte, welche aus *o*-Amidophenolen, Thioamidophenolen, Diaminen und den Homologen der Ameisensäure gebildet werden, ferner des »Oxy- und Amido-Carbamidophenols« (sogen. Phenylen-

[1]) Diese Berichte XX, 2262; vergl. auch P. Jacobson, diese Berichte XX, 1895 u. a. O.

[2]) Diese Berichte XIX, 1302.

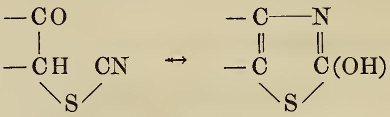
harnstoffs) u. s. w. Zweitens lehren zahlreiche Reactionen derselben, besonders die von A. W. Hofmann in scharfsinnigster Weise verfolgten Umwandlungen des sogenannten Oxyphenylsenföls



[1]), die ausserordentliche Beweglichkeit der an dem betr. Kohlenstoffatome eingetretenen Gruppen. In Anbetracht dessen dürfte man vielleicht für diese häufigst beobachteten reactionsfähigsten Substitutionsproducte die Bezeichnung der Mesoderivate (mit der Abkürzung *ms*) einführen.

Hiernach wäre also z. B. das Phenylenäthenylamidin = *ms*-Methyl-Benzimidazol, der sogen. Phenylenharnstoff = *ms*-Amido-Benzoxazol, das Oxyphenylsenföl = *ms*-Oxy-Benzothiazol, das sogenannte Oxalylamidophenylmercaptan = *ms*-Bis-Benzothiazol u. s. w.

Auch die hier zu behandelnden Thiazolderivate leiten sich von dem der ersten Formel entsprechenden Stammkörper ab und gehören ebenfalls der Meso-Reihe an. Zum Theil sind dieselben schon seit geraumer Zeit bekannt und nur ihrer Constitution nach nicht richtig erkannt worden; es sind nämlich, wie es scheint, alle sogen. Rhodanverbindungen ketonartiger (und jedesfalls auch aldehydartiger) Körper mit der α-Stellung des Sufocyans zum Carbonyl in ihrer beständigen Form vielmehr Thiazolderivate, und speciell Meso-Oxythiazolderivate; es tritt nämlich unter vorläufiger Auslassung der später zu behandelnden Zwischenstadien folgende Atomverschiebung ein, welche die Rhodanverbindung in ein Oxythiazol verwandelt:



Wir beginnen mit der Besprechung derjenigen Substanz, welche zunächst unser Interesse geweckt und uns indirect zur Auffindung obiger Thatsache geführt hat.

Bereits vor einigen Jahren haben Tscherniac und Norton unter dem Namen »Rhodanpropimin« eine eigenthümliche Base von der Formel $C_4H_6N_2S$ beschrieben[2]). Nach den genannten Autoren bildet sich durch Einwirkung von Rhodanammonium auf Chloraceton zunächst »Rhodanaceton«, $CH_3 . CO . CH_2 . SCN$, und aus letzterem durch ein zweites Molekül des Ammonrhodanids das Sulfocyanat der betreffenden Base. Dieses »Rhodanpropimin« soll durch Eintritt von Imid an Stelle des Carbonylsauerstoffs aus dem Rhodanaceton ent-

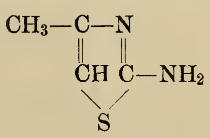
[1]) Diese Berichte XIII, 8 und 1223.

[2]) Diese Berichte XVI, 345.

standen sein, mithin folgende Formel besitzen: $CH_3 . CNH . CH_2 . SCN$. Diese Base schien uns schon mit Rücksicht auf ihre physikalischen Eigenschaften einer näheren Untersuchung werth zu sein. Die im reinen Zustande geruchlose, nicht ganz unzersetzt siedende, in Wasser äusserst lösliche und stark alkalisch reagirende Substanz erinnert auch nicht entfernt an die Thiocyansäureäther oder an die Senföle, und vermutheten wir daher anfangs, dass sie sich als ein Diamidothiophen, $C_4H_2S(NH_2)_2$, zu erkennen geben würde, was zum Studium derselben besonders anregen musste. Allein wie wir die obige Formel von Tscherniac und Norton durch den Nachweis des Vorhandenseins einer Amidgruppe als irrig erweisen konnten, so hat uns der Nachweis nur einer einzigen Amidgruppe ebenso von der Unrichtigkeit unserer Vermuthung überzeugt, dagegen in Uebereinstimmung mit ihrer Bildung und ihrem ganzen sonstigen Verhalten ihre Natur als Amidoderivat des Methylthiazols erkennen lassen.

Das sogenannte Rhodanproprimin ist also vielmehr

ms-Amidomethylthiazol



Für die Erkenntniss, dass in dieser Base ein primäres Amin vorliegt, versagen allerdings die beiden Hofmann'schen Reactionen, welche bekanntlich ebenso sehr wegen ihrer allgemeinen Anwendbarkeit als wegen ihrer Schärfe als empfindlichste Indicatoren in diesem Sinne benutzt werden: Carbylamin- und Senfölprobe thuen gegenüber dem »Rhodanpropimin« nicht ihre Schuldigkeit, und es haben sich Tscherniac und Norton wohl hauptsächlich hierdurch bestimmen lassen, sie nicht für eine Amidobase anzuerkennen. Andererseits hat uns auch die salpetrige Säure weder das nach obiger Formel zu erwartende Oxyproduct, noch das nach der Tscherniac'schen Formel zu erwartende Nitrosoderivat, sondern trotz aller Vorsichtsmassregeln nur unerquickliche Harze geliefert. Allein durch das sogleich zu besprechende Verhalten der Base gegen Jodmethyl wurde zunächst die Anwesenheit zweier, und nur zweier an Stickstoff gebundener Wasserstoffatome nachgewiesen, und damit ihre Auffassung als »Rhodanpropimin« widerlegt; weiterhin wurde durch das Verhalten der Acetylderivate von den beiden möglichen Formeln $C_4H_4S(NH)_2$ und $C_4H_4NS . NH_2$ die erstere mindestens sehr unwahrscheinlich gemacht, und schliesslich durch das Studium des die Base erzeugenden sogenannten »Rhodanacetons«, welches gar nicht mehr diesen Namen verdient, obige Formel sicher bewiesen.

Das Verhalten der Base $C_4H_6N_2S$ gegenüber Jodmethyl ist theilweise bereits von deren Entdeckern untersucht worden, welche das primäre Einwirkungsproduct als braune Flitter vom Schmelzpunkt 159.5° beschreiben. Das letztere ist nun allerdings das vorwiegende, nicht aber das einzige Product der heftigen Reaction gleicher Moleküle des Methyljodids und der genau nach Vorschrift aus dem Sulfocyanat dargestellten und destillirten Base. Dieselbe verhält sich vielmehr ähnlich den meisten, noch Ammoniakwasserstoffatome enthaltenden Basen; sie liefert zugleich in geringer Menge ein dimethylirtes Jodid, und zwar nicht das weiterhin zu erwartende normale Ammoniumjodid, wohl aber ein anderes, sehr schwer lösliches Salz von complicirterer Zusammensetzung, aber ebenfalls vom Charakter der quaternären Jodide, auf welches wir später zurückkommen werden. — In allen Fällen sind die anschliessend besprochenen Jodide durch Umkrystallisiren sorgfältig zu reinigen, bis ihr Schmelzpunkt constant bleibt. Wir erhielten so, wie schon erwähnt, als Hauptproduct das

Jodwasserstoffsaure Methylamido-Methylthiazol,

$$C_4H_4NS \, . \, N \begin{cases} CH_3J, \\ H_2 \end{cases}$$

wie wir dasselbe unter Vorausbenutzung unserer Resultate schon jetzt bezeichnen und formuliren, in schönen, kaum gefärbten Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Dieselben schmolzen lufttrocken, rasch erhitzt, bei 110°, über Schwefelsäure und durch nachheriges Erhitzen auf 100 bis 110° entwässert bei 164°.

Ber. für $C_5H_9N_2SJ + H_2O$		Gefunden
H_2O	6.6	6.7 pCt.

Das freie Methylamido-Methylthiazol erhält man aus dem durch wiederholtes Umkrystallisiren vollständig gereinigten Salze durch Zersetzen mit concentrirtem Kali und wiederholtes Ausschütteln mit Aether als weisse, überaus zerfliessliche, in Aether nicht sehr leicht lösliche, strahlig krystallinische Masse von stark alkalischer Reaction. Auf dieselbe wirkt Jodmethyl, in geringem Ueberschusse angewandt, noch heftiger als auf die ursprüngliche Base ein. Nachdem die Reaction durch Erwärmen zu Ende geführt worden war, erhielt man aus der in warmem Wasser gelösten Masse zuerst ein sehr schwer lösliches, unten zu besprechendes »abnormes« Ammoniumjodid, sodann Krystalle des soeben erwähnten Jodids der monomethylirten Base, und erst aus den leichtest löslichen Partien, denen vordem noch Aether eine ziemliche Menge unangegriffener Base entzogen hatte, das erwartete Hauptproduct.

Jodwasserstoffsaures Dimethylamido-Methylthiazol,

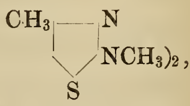
$$C_4H_4NS . N<^{(CH_3)_2J}_{H},$$

stellt nach mehrmaligem sorgfältigem Umkrystallisiren aus Wasser grosse, durchsichtige Tafeln dar, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol minder löslich sind.

Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser, schmilzt als solches bei 54⁰; nach dem vorsichtigen Entwässern bis schliesslich auf 110⁰ aber bei 155⁰.

Ber. für $C_6H_{11}N_2SJ + H_2O$		Gefunden
H_2O	6.2	6.0 pCt.

Ber. für $C_6H_{11}N_2SJ$		Gefunden
C	26.7	26.0 pCt.
H	4.1	4.8 »
J	47.0	47.3 »

Das freie Dimethylamido-Methylthiazol, 

gleich der monomethylirten Base dargestellt, wird aus unreinerem Salze als undeutlich krystallinische, bräunliche Masse gewonnen; die sich auffallender Weise in Wasser schwieriger als erstere löst und daraus bei genügender Concentration in weissen Nadeln krystallisirt, die auch aus dem reinen Jodhydrat direct erhalten werden. Die dimethylirte Base ist luftbeständig, leichter in Alkohol, als in Aether und Wasser löslich, besitzt einen eigenthümlichen, von dem der beiden anderen Basen deutlich verschiedenen Geruch, schmilzt bei 96₀ und fällt nicht nur sämmtliche Schwermetalle, sondern auch Magnesiumsalze.

Ber. für $C_6H_{10}N_2S$		Gefunden
C	50.7	50.6 pCt.
H	7.0	7.0 »

Gegenüber nochmaliger Einwirkung von Jodmethyl verhält sie sich ziemlich indifferent, so dass sie weder bei blossem Zusatz noch beim Erwärmen mit demselben, sondern erst nach mehrstündiger Digestion im Einschmelzrohr bei 100⁰ in das Additionsproduct übergeht. Man erhält so eine durch braune Schmiere etwas verunreinigte krystallinische Masse, welche, mit alkoholhaltigem Aether gewaschen, in wenig Alkohol gelöst und durch trockenen Aether gefällt, als eine Ammoniumverbindung erkannt wurde, und zwar als Trimethylamido-Methylthiazoliumjodid, $C_4H_4NS . N(CH_3)_3J$. Die in reinem Zustande blendend weissen Nadeln sind nicht nur in Wasser, sondern

auch in Alkohol äusserst leicht löslich und schmolzen, über Schwefelsäure getrocknet, bei 85°.

Ber. für $C_7H_{13}N_2SJ$		Gefunden
J	44.7	44.1 pCt.

Das Verhalten derselben gegen Kali widerspricht allerdings auf den ersten Blick scheinbar dem einer Ammoniumbase. Die wässrige Lösung scheidet nämlich hierbei nicht das unzersetzte Jodid, sondern ein bald erstarrendes, in Aether lösliches Oel ab. Dasselbe erweist sich durch Aussehen und Schmelzpunkt als regenerirtes Dimethylproduct; somit wird hiernach das Ammonjodid durch Kali zersetzt, und das Hydrat, ähnlich wie Tetramethyliumhydrat beim Erhitzen, schon spontan gespalten in Methylalkohol und die tertiäre Base:

$$C_4H_4NS . N(CH_3)_3OH = CH_3OH + C_4H_4NS . N(CH_3)_2.$$

Jedenfalls ist aber trotz dieses eigenartigen Verhaltens das Salz dasjenige einer quaternären Base, insofern auch die Rückbildung der ursprünglichen Dimethylbase beweist, dass noch mehr Methylgruppen durch das Jodmethyl-Verfahren nicht eingeführt werden können.

Die ursprüngliche Base $C_4H_6N_2S$ enthält also zwei Ammoniakwasserstoff-Atome.

Zu der gleichen, und sogar einer noch etwas specielleren Erkenntniss gelangt man durch das Studium der

Acetylderivate der Amido-Methylthiazole.

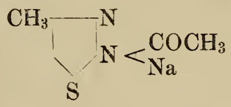
Dass die ursprüngliche Base sich acetyliren lässt, haben bereits Tscherniac und Norton festgestellt. Indess lässt sich auch auf dieselbe Weise ein Acetylderivat der monomethylirten Base, $C_4H_4NS . N<^{CH_3}_{COCH_3}$, darstellen, dessen Bildung aus einem »Methyl-Rhodanpropimin« $CH_3 . C(NCH_3) . CH_2 . SCN$ nicht erklärt werden könnte. Das Gemisch gleicher Gewichtsmengen von Essigsäureanhydrid und der Base erwärmt sich sehr stark; nach kurz anhaltendem Sieden wird die beim Erkalten erstarrte Masse am Thonteller abgesogen. Mit wenig Wasser übergossen, quillt dieselbe unter Bindung von 6 Mol. Wasser stark auf, um sich in mehr Wasser leicht zu lösen und daraus in blendend weissen Nadeln zu krystallisiren, die bereits an der Luft ziemlich rasch, über Schwefelsäure rapid zu dem weissen Pulver des wasserfreien Productes verwittern, welches erst bei 113° schmilzt, während der Schmelzpunkt des wasserhaltigen Körpers schon bei 50° liegt. Der für 6 Mol. berechnete Wassergehalt beträgt 38.8 pCt.; gefunden wurden als Verlust der sofort nach dem Abpressen gewogenen Substanz über Schwefelsäure 38.5 pCt. Die Verbrennung ergab.

Ber. für $C_7H_{10}ON_2S$		Gefunden
C	49.4	48.9 pCt.
H	5.9	5.5 »

Dagegen darf das Dimethylamidomethylthiazol keine Acetylverbindung mehr geben, und es verhält sich in der That gegen Essigsäureanhydrid als tertiäre Base. Es löst sich in demselben ohne die geringste, durch ein eingesenktes Thermometer zu beobachtende Temperaturerhöhung auf, und wird nach dem Sieden aus der mit Soda übersättigten wässrigen Lösung unverändert zurückgewonnen.

Sprechen diese Thatsachen nur im Allgemeinen für das Vorhandensein zweier an Stickstoff gebundener Wasserstoffatome, so giebt sich die Anwesenheit eines Amids zu erkennen durch das *Verhalten der Acetylderivate gegen Alkalien*.

Es bildet nämlich der *Acetylkörper der ursprünglichen Base*, welchen *Tscherniac* und *Norton* bereits beschrieben haben, mit den Alkalihydraten *Salze*, was sich wohl, besonders im Hinblicke auf das ähnliche Verhalten des Acetanilids gegen Natrium, auf die Existenz der Gruppe $N<^{COCH_3}_{H}$ zurückführen lässt. Wie diese letztere durch ihre Verbindung mit Phenyl den Charakter einer, freilich sehr schwachen, Säure annimmt, so wird bei demselben Complexe durch die Nähe eines Schwefelatomes diese Eigenschaft noch stärker hervortreten. In der That sind diese Salze des acetylirten Amidothiazoles im Gegensatze zum Natracetanilid in wässriger Lösung beständig. Auch hier ist am charakteristischsten die

Natriumverbindung  $+ 8 H_2O$.

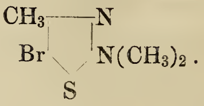
Wird das mit Wasser befeuchtete Acetylderivat mit wenig concentrirter Natronlauge übergossen, so verwandeln sich die glänzenden Nadeln desselben unter Erwärmung in einen weissen Brei, welcher, in wenig warmem Wasser gelöst, daraus in perlmutterglänzenden Lamellen von stark alkalischer Reaction krystallisirt. Während die Natriumbestimmung des bei 75° in seinem Krystallwasser schmelzenden Salzes auf obige Formel führte:

Ber. für $C_6H_7NaN_2SO + 8H_2O$		Gefunden
Na	7.1	6.9 pCt.

liess sich der Wassergehalt dagegen direct nicht ermitteln. Ueber Schwefelsäure verliert die lufttrockene Substanz fast 38 pCt., was auf den zu ca. 39 pCt. berechneten Verlust von 7 Molekülen Wasser hindeutet; beim Erwärmen auf 100° nimmt dagegen das Gewicht so stark und andauernd ab, dass hierdurch eine Verflüchtigung resp. Zersetzung angezeigt wird.

Wird das säureähnliche Verhalten dieses Acetylderivates der ursprünglichen Base durch die Annahme einer Amidogruppe in derselben erklärt, so ist in Uebereinstimmung hiermit das Verhalten des oben beschriebenen Acetylkörpers der monomethylirten Base. Derselbe schmilzt nur beim Erwärmen mit Natronlauge, ohne angegriffen zu werden, hat also die Fähigkeit der Salzbildung eingebüsst.

Wie nach alledem mit dem Nachweise des Amids die Auffassung der Base $C_4H_6N_2S$ als Imido-Rhodanaceton unhaltbar ist, so erblicken wir auch in dem Verhalten des Dimethylamidomethylthiazols gegen Brom eine weitere Stütze für die Existenz des Thiazolringes in den behandelten Körpern. Es tritt nämlich in das Dimethylderivat mit Leichtigkeit ein und nur ein Atom Brom ein, was man ungezwungen dadurch erklären kann, dass nur noch ein ersetzbares Wasserstoffatom, das des Thiazolringes, vorhanden sei, dass also dieses durch Brom vertreten werde. Es ist hiernach dieses Monobromderivat von der Constitution



Zu seiner Darstellung bedarf es einiger Vorsicht. Die wässrige Lösung der Dimethylbase wird mit Bromwasser so lange unter fortwährendem Schütteln versetzt, bis die bei jedesmaligem Zusatze entstehende Trübung nicht mehr verschwindet, hierauf filtrirt und alkalisch gemacht. Der Rückstand des ätherischen Extractes wird aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so die reine Substanz in Form glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 114° erhalten, die kaum etwas hyproskopisch, aber in Wasser sehr wenig löslich sind.

	Ber. für $C_6H_9BrN_2S$	Gefunden
Br	36.1	35.7 pCt.

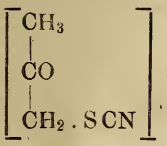
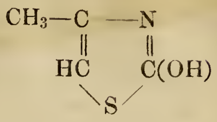
Die monomethylirte und die ursprüngliche Base werden von Brom sehr leicht unter Schmierenbildung vollständig zerstört; jedenfalls unter vorheriger Substitution der Amidwasserstoffatome.

Ist nach alledem die ursprüngliche Base ein amidirtes Thiazol, so musste sich das Interesse naturgemäss auf deren Muttersubstanz, das sogenannte Rhodanaceton, lenken, welches durch Ammoniak so leicht in dieselbe übergeht:

$$C_4H_5NSO + H_3N = H_2O + C_4H_6N_2S.$$

Auch hier fanden wir die nunmehr naheliegende Vermuthung bestätigt, dass das allerdings jedenfalls zuerst gebildete Rhodanderivat während der zu seiner Reinigung nöthigen Operationen sich in die isomere Thiazolverbindung umlagert, welche allein isolirbar zu sein scheint.

Es ist also vielmehr das sogenannte »Rhodanaceton«

 = *ms*-Oxymethylthiazol 

und der durch obige Gleichung wiedergegebene Uebergang in Rhodanpropimin = *ms*-Amidomethylthiazol vollzieht sich nicht durch einen Austausch von Carbonylsauerstoff gegen Imid, sondern von Hydroxyl gegen Amid.

Auch das sogenannte Rhodanaceton ist bereits von Tscherniac und Hellon durch Einwirkung von Rhodanbaryum auf Chloraceton, jedoch nur in Form eines auch nach längerem Verweilen im Vacuum nicht erstarrenden Oeles erhalten worden[1]). Dagegen kann man durch geringe Modificationen des daselbst angegebenen Verfahrens das Product krystallisirt und vollständig rein gewinnen.

Das bei der Reaction äquivalenter Mengen von Rhodanbaryum und Chloraceton in alkoholischer Lösung anfangs massenhaft ausfallende Chlorbaryum wird abfiltrirt und die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum eingedampft, wobei das noch auskrystallisirende Baryumsalz von Zeit zu Zeit entfernt wird, bis die Mutterlauge zu einem braunschwarzen Oele eintrocknet. Alsdann fügt man unter Schütteln so lange Wasser zu, bis ersteres unter Zurücklassung eines compacten, schwarzen Harzes in Lösung geht, versetzt das fast farblose Filtrat zum Zwecke des Aussalzens mit entwässerter Soda und schüttelt wiederholt mit viel Aether aus. Die vereinigten ätherischen Extracte hinterlassen nach dem Trocknen über Chlorcalcium einen krystallinischen Rückstand, der von etwas anhaftender Schmiere durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser befreit wird. Man erhält so weisse Nädelchen vom Schmelzpunkte 98°, deren Analyse genau auf die Zusammensetzung des Rhodanacetons stimmt:

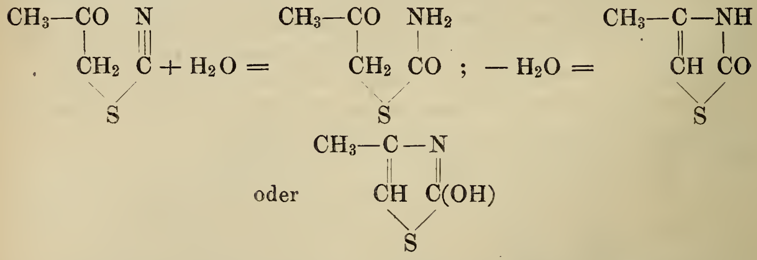
Ber. für C_4H_5ONS		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	41.7	41.5	—	pCt.
H	4.4	5.0	—	»
S	27.9	—	28.0	»

Diese Lösung zeigt bei näherer Untersuchung indess einen von dem der Ketone und Rhodanverbindungen ebenso verschiedenen, als dem des Phenols, bezw. α-Oxypyridins ähnlichen Charakter. Sie ist nicht nur in Alkohol und Aether, sondern auch in Wasser ziemlich leicht löslich, reagirt neutral, ist geruchlos und mit Wasserdämpfen kaum flüchtig, bleibt im unreinen Zustande, gleich dem rohen Phenol,

[1]) Diese Berichte XVI, 349.

lange flüssig und färbt sich alsdann auch wie dieses an der Luft roth bis braun. Insbesondere fehlen dem Körper die wesentlichen Eigenschaften der Ketone vollständig; die gesättigte wässrige Lösung der reinen Krystalle bleibt vollkommen klar auf Zusatz einer Lösung von Phenylhydrazinacetat, welche mit Spuren von Chloraceton sofort eine deutliche Fällung erzeugt; ebenso lässt sich nach der Berührung mit salzsaurem oder freiem Hydroxylamin unter keinen Bedingungen durch Aether eine stickstoffhaltige Substanz ausziehen; endlich konnten wir auch nicht die in citirter Arbeit enthaltene Beobachtung bestätigen, dass sich Sulfocyanaceton schnell und unter Erwärmung in Natriumbisulfit löse und erst durch die gewöhnlichen Mittel wieder abgeschieden werde. Die Krystalle lösen sich vielleicht in der Salzlösung ein wenig rascher auf, als in reinem Wasser; keinesfalls aber wird eine Bisulfitverbindung erzeugt, denn auch dieser Lösung entzieht Aether das unveränderte Product, während die in derselben etwa ausschiedenen Krystalle frei von jeder organischen Substanz sind.

Hiernach stellen die Krystalle keinesfalls das »Rhodanaceton« dar; sie enthalten vielmehr zufolge ihrer Reaction gegenüber Phosphorperchlorid den Sauerstoff in Form von Hydroxyl, sind daher *ms*-Oxy-Methylthiazol, und entsprechen vollständig dem »Oxyphenylsenföl« als *ms*-Oxy-Benzothiazol. Dieser Umlagerung wird eine Verwandlung des Sulfocyans $—S—C≡N$ durch Aufnahme von Wasser in die Gruppe $—S—CO—NH_2$ vorausgegangen sein; erst dann wird sich, wiederum unter Abscheidung von Wasser, der Ring zwischen dem Kohlenstoffatom des Carbonyls und dem Stickstoff des Amids geschlossen haben:

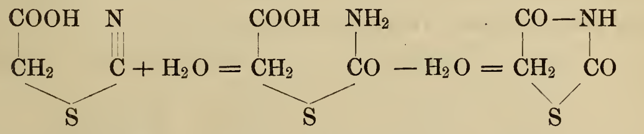


Die beiden letzten Formeln entsprechen natürlich, gleich denjenigen der Oxypyridine und in letzter Instanz der beiden Cyansäuren, den — vielleicht nachzuweisenden — desmotropischen Zuständen eines und desselben (tautomeren) Körpers.

Dass sich die obige und alle ähnlichen Verbindungen als Hydroxylderivate verhalten, dafür wird in einer späteren Mittheilung Hr. Arapides den stricten Beweis, besonders an dem analogen »Phenyloxythiazol« erbringen; hierbei wird derselbe ferner die interessante Thatsache constatiren, dass für diese phenylirten Körper die

beiden, den obigen Formeln entsprechenden Isomeren existiren: dass nämlich das zuerst entstehende und schon von Dyckerhoff beschriebene[1]) »Acetophenonsulfocyanid« wirklich das echte Rhodanid, das beständigere und in Alkalien lösliche »Polymere oder Isomere« dagegen das Oxythiazolderivat darstellt.

Uebrigens wird die Annahme für den oben formulirten Verlauf derartiger Umlagerungen gestützt durch das analoge und längst bekannte Verhalten der Rhodanessigsäure; dieselbe geht nach Nencki und Claesson unter Wasseraufnahme in »Carbaminthioglycolsäure«, und diese wieder unter Wasserabspaltung in die der ersteren isomere, sogen. Senfölessigsäure über, welch' letztere Constitution bereits von Liebermann[2]) richtig gedeutet worden ist:



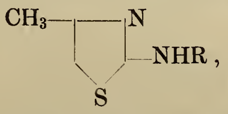
Rhodanessigsäure Carbaminthioglycolsäure Senfölessigsäure.

Somit enthält die Senfölessigsäure selbst bereits den Thiazolring, und es wäre wohl angebracht, den immer noch geläufigen unpassenden Namen dieser den Senfölen ganz fernstehenden Verbindung durch »Dioxythiazol«, beziehentlich »ψ-Dioxythiazol«[3]) zu ersetzen. Ebenso erscheint alsdann, wieder bereits nach Liebermann's Formulirung, die Rhodaninsäure Nencki's als geschwefeltes Dioxythiazol. Auch hierüber sind einige Versuche zum Nachweise dieser Beziehungen im Gange.

Wie aus dem Verhalten des Oxy-Methylthiazols gegen Ammoniak und demjenigen des »Oxyphenylsenföls« hervorgeht, sind die in Meso-Stellung befindlichen Hydroxyle von besonderer Beweglichkeit. In Uebereinstimmung hiermit liefert das hier beschriebene Meso-Oxythiazol auch mit Aminen, vor allem mit primären aromatischen Basen, im Sinne der Gleichung

$$C_4H_4NS.OH + NH_2R = H_2O + C_4H_4NS.NHR$$

substituirte *ms*-Amidothiazole der Form



welche den durch Einwirkung von Alkyljodiden auf »Rhodanpropimin« dargestellten, oben beschriebenen Basen z. Th. analog constituirt sind.

---

[1]) Diese Berichte X, 120.

[2]) Diese Berichte XII, 1594.

[3]) Vergl. die oben hinsichtlich der Formel der Oxythiazole gemachte Bemerkung.

Anilido-Methylthiazol, $CH_3 . C_3HNS . NHC_6H_5$, bildet sich beim Vermischen äquivalenter Mengen von Oxymethylthiazol und Anilin schon unter freiwilliger Erwärmung, vollständig nach kurz anhaltender Digestion im Wasserbade. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu langen Nadeln, welche aus Alkohol in sternförmig angeordneten Rosetten krystallisiren, bei 117° schmelzen und sich selbst in heissem Wasser nur spärlich, leicht aber in Säuren auflösen.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2S$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	63.1	62.5	—	pCt.
H	5.3	5.7	—	»
S	16.8	—	17.5	»

p-Toluido-Methylthiazol, $CH_3 . C_3HNS . NHC_7H_7$, ganz analog aus *p*-Toluidin erhalten, schmilzt bei 125°.

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2S$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.7	64.5	—	pCt.
H	5.9	6.6	—	»
S	15.7	—	16.2	»

Auch das Metaphenylendiamin reagirt, und zwar mit 2 Molekülen Oxymethylthiazol, so heftig, dass trotz der Abkühlung der Masse ein Theil derselben verschmiert. Das nach einigen Minuten zäh und schliesslich fest werdende Product wird am besten mit angesäuertem Wasser unter Zufügen von Aether ausgeschüttelt, wobei das Harz zurückbleibt. Wird die saure Lösung alkalisch gemacht und ausgeäthert, so erhält man nach wiederholter Krystallisation aus demselben Lösungsmittel schliesslich weisse, luftbeständige Krystalle vom Schmp. 152°, deren Analyse bewies, dass beide Amidgruppen angegriffen worden waren.

	Berechnet für $C_6H_4<^{NH . C_4H_4NS}_{NH . C_4H_4NS}$	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4<^{NH_2}_{NHC_4H_4NS}$
C	55.6	55.2	58.5 pCt.
H	4.6	5.4	5.3 »

Diese aromatischen Abkömmlinge des Amidothiazols sind auffallend indifferent im Vergleich mit den oben beschriebenen analogen methylirten Derivaten. So reagirt der Phenylkörper mit Jodmethyl erst gegen 100°, und auch dann nur sehr unvollständig; Essigsäureanhydrid, welches die monomethylirte Base leicht acetylirt, lässt die phenylirte selbst bei 180° noch unverändert. In ähnlicher Weise wird es wohl auch zu erklären sein, dass Monomethylanilin mit Methyloxythiazol nur sehr schwierig zu reagiren scheint.

In gewisser Beziehung zu diesen substituirten Amidothiazolen steht schliesslich noch ein bereits anfangs erwähntes, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Methylamidothiazol in geringer Menge, aber regelmässig entstehendes

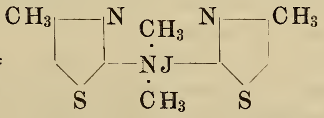
Abnormes Ammoniumjodid von der Formel $C_{10}H_{14}S_2N_3J$.

Dieses in Wasser sehr schwer lösliche und daher zuerst isolirte Product bildet glänzende Nadeln, welche bei 260° ohne vorherige Schmelzung verkohlen und auch aus stark alkalischer Lösung unverändert auskrystallisiren.

Berechnet für $C_{10}H_{14}N_3S_2J$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	32.7	31.9	31.7	—	—	—	pCt.
H	3.8	4.1	4.4	—	—	—	»
S	17.4	—	—	17.6	—	—	»
N	11.4	—	—	—	11.6	—	»
J	34.6	—	—	—	—	34.9	»

Man wird dieser zufolge ihres letzt erwähnten Verhaltens echten Ammoniumverbindung folgende Constitution zu geben haben:

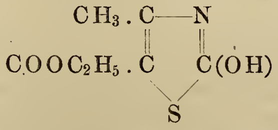
$$\begin{matrix}(C_4H_4NS)_2\\(CH_3)_2\end{matrix}>NJ =$$



d. i. sie leitet sich von einem »Imidomethylthiazol $(C_4H_4NS)_2NH$ ab, welches aus Amido- und Oxykörper durch Austritt von Wasser gebildet sein wird. Hiernach muss also auch das durch Destillation im Vacuum gereinigte »Rhodanpropimin« entweder kleine Mengen »Rhodanacetons« enthalten haben, oder durch Spuren von Wasser rückwärts in Ammoniak und den Oxykörper gespalten worden sein.

Wie die bisher besprochenen Körper aus Chloraceton und Sulfocyanaten nur als Thiazolderivate beständig erscheinen, so wandelt sich das Product der Einwirkung von Rhodanmetallen auf Monochloracetessigäther, der zuerst gebildete »Rhodanacetessigäther«, analog um in

ms-Oxymethylthiazolcarbonsäureäther,



Auffallender Weise reagirt der Chloracetessigäther hier weit weniger glatt als das Chloraceton; wenigstens sind die Ausbeuten an reinem Producte hier bedeutend geringer als dort; ebenso bildet sich stets noch ein zweiter, complicirter zusammengesetzter Körper. — Aequivalente Mengen von Chloracetessigäther und Rhodanammonium (Rhodanbaryum stand zufällig nicht zu Gebote) werden in alkoholischer Lösung unter den für Methyloxythiazol angegebenen Bedingungen behandelt; nach Entfernung der Hauptmasse des Salmiaks und Eindunsten im Vacuum bleibt ein zwar nicht braunschwarzer und Harze

enthaltender, wohl aber sehr schmieriger Rückstand. Mit Wasser und Aether behandelt, bildet sich eine Mittelschicht durch den oben erwähnten, in Aether schwer löslichen Körper. Auch aus dem getrockneten, theilweise erstarrenden, ätherischen Extracte scheiden sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol zuerst noch kleinere Mengen desselben Productes ab; erst hierauf folgen anfangs gelbliche Lamellen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren blendend weiss und atlasglänzend werden, bei 128° schmelzen und den normalen Oxycarbonsäureäther darstellen.

	Berechnet für $C_7H_9O_3NS$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	44.9	43.8	43.2	pCt.
H	4.8	5.6	5.6	»

Demselben sind zufolge der ungenau stimmenden Analyse immer noch geringe Mengen einer wahrscheinlich schwefelreicheren Verunreinigung beigemengt.

Obgleich der Körper noch nicht eingehend untersucht wurde, so ist derselbe doch jedenfalls, entsprechend der obigen Formel, kein Ketonsäureäther, sofern die gesättigte verdünnt-alkoholische Lösung, mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, klar bleibt.

Das als zweites Product derselben Reaction entstehende, viel schwerer lösliche Körper wird aus viel siedendem Alkohol in Gestalt von seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 142° erhalten, wobei noch ein gelbes, äusserlich dem Schwefel ähnliches Pulver zurückbleibt. Aus der Analyse des ersteren ergiebt sich, dass derselbe aus 2 Molekülen des Methyloxythiazolcarbonsäureäthers durch Abscheidung von 1 Molekül Wasser abzuleiten ist; denn er entspricht der Formel $C_{14}H_{16}O_5N_2S_2$.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5N_2S_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	47.2	47.1	—	pCt.
H	4.5	4.7	—	»
S	18.0	—	18.2	»

und enthält wahrscheinlich, ähnlich dem oben besprochenen Ammoniumjodid, zwei Thiazolringe, welche hier durch Sauerstoff verbunden sind; d. i. er erscheint als das Oxyd des Methylthiazolcarbonsäureäthers. — Die Untersuchung über die letzt erwähnten Körper wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt. Vor allem aber wird es die nächste Aufgabe sein, aus den Oxyderivaten die freien Thiazole zu gewinnen.

Zürich, im November 1887.

639. St. v. Kostanecki: Ueber das Dinitrosocresorcin.

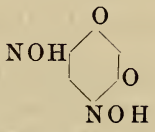
(Eingegangen am 15. November.)

Es ist eine durch vielfache Erfahrung gesicherte Thatsache, dass die Azogruppe beim Eintritt in ein einwerthiges Phenol stets die Parastellung in Bezug auf das Hydroxyl erstrebt, und nur, wenn dieselbe besetzt ist, die Orthostellung einnimmt.

Sehr ähnlich verhält sich auch die Isonitrosogruppe. Es entstehen hier gleichfalls, wenn die Parastellung frei ist, parasubstituirte Chinonoxime[1]). Beim β-Naphtol dagegen, das kein Paraderivat geben kann, bildet sich beim Nitrosiren ein Orthochinonoxim, in welchem die Substituenten dieselben Stellen einnehmen, wie in den Azofarbstoffen des β-Naphtols.

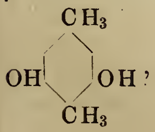
Aehnliche Orthochinonoxime wären hiernach bei denjenigen Phenolen zu erwarten, in welchen die Parastellung durch gewisse Gruppen, z. B. durch die Methylgruppe, besetzt ist; jedoch ist es bisher nicht gelungen, solcher Verbindungen habhaft zu werden.

Als eine Erweiterung der Regel, dass die Isonitrosogruppe in der Benzolreihe in die Parastellung zum Hydroxyl zu treten pflegt, hat man bisher angenommen, dass sie auch beim Eintritt mehrerer Isonitrosogruppen in ein mehrwerthiges Phenol, z. B. in das Resorcin, in ihrem vollen Umfange waltet. Man hat deshalb dem Dinitrosoresorcin die symmetrische Constitutionsformel



zugeschrieben, in welcher jede Isonitrosogruppe in Parastellung zu einem Sauerstoffatom steht. Diese Ansicht, die nach dem noch vor kurzem bekannten Material nicht unbgründet war, wird nun durch Thatsachen, die ich seit einem Jahre kennen gelernt habe, in hohem Grade zweifelhaft gemacht.

Ich habe auch schon bei der Synthese des β-Orcins[2]) als wichtig für die Kenntniss der Nitrosoverbindungen hervorgehoben, dass das β-Orcin nur ein Mononitrosoderivat zu liefern im Stande ist. Das β-Orcin besitzt nämlich zweifellos die symmetrische Constitution

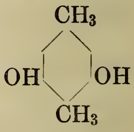


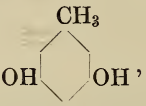
, hat also die beiden Parastellungen zu den beiden

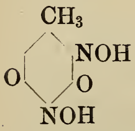
---

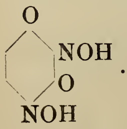
[1]) Eine Ausnahme ist bisher nur beim α-Naphtol beobachtet worden, wo sich sowohl das Ortho- wie das Para-Chinonoxim bilden.

[2]) Diese Berichte XIX, 2322.

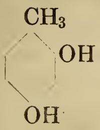
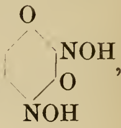
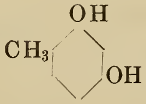
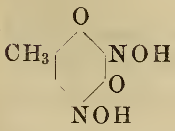
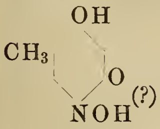
Hydroxylgruppen frei; mithin sollte es, entsprechend der obigen Ansicht, ebenso wie das Resorcin und das Orcin eine Dinitrosoverbindung bilden können. Statt dessen entsteht aber, auch bei Anwendung überschüssiger salpetriger Säure, stets nur das Mononitroso-β-Orcin, was um so auffallender ist, als beim Resorcin und beim Orcin immer Dinitrosoverbindungen entstehen, selbst wenn man mit der einem Molekül entsprechenden Menge salpetriger Säure arbeitet. Die für dieses abnorme Verhalten des β-Orcins am nächsten liegende Erklärung wäre die Annahme, dass diejenige Stelle, an welcher im Resorcin die zweite Isonitrosogruppe eingreift, im β-Orcin durch eine Methylgruppe besetzt ist. Dieselbe Vermuthung haben auch Stenhouse und Groves[1]) ausgesprochen, als sie aus dem natürlichen β-Orcin die Mononitrosoverbindung erhielten. Sie glaubten, dass im β-Orcin, dessen Constitution damals noch nicht bekannt war, eine Methylgruppe sich in *p*-Stellung zu einem Hydroxyl befände, weswegen nur ein Mononitrosoderivat gebildet werden könnte. Jetzt, wo die Stellung der beiden Methyle im β-Orcin bekannt ist, erweist sich jene Auffassung als nicht zutreffend. Vergleicht man nämlich die Formel des β-Orcins 

mit derjenigen des Orcins , so sieht man, dass sie sich nur um eine zwischen den beiden Hydroxylen befindliche Methylgruppe unterscheiden. Es kann also nur dieses Methyl das verschiedene Verhalten des β-Orcins gegen salpetrige Säure verursachen, da das Orcin, welches diese Stelle frei hat, wie bereits erwähnt, eine Dinitrosoverbindung liefert. Als Constitutionsformel des Dinitrosoorcins ergiebt sich dann folgende mit unsymmetrischer Stellung der Substituenten

. Das Dinitrosoresorcin, als das niedere Homologe des Dinitrosoorcins, besitzt demnach die analoge Constitutionsformel

.

1) Ann. Chem. Pharm. 203, 294.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, habe ich das Cresorcin , das nur eine Parastellung unbesetzt hat, auf sein Verhalten gegen salpetrige Säure untersucht. Hat nämlich das Dinitrosoresorcin die benachbarte Constitution , so muss beim Cresorcin  die Dinitrosoverbindung  entstehen. Wäre dagegen die symmetrische Formel richtig, so würde beim Cresorcin eine Mononitrosoverbindung  zu erwarten sein.

Der Versuch hat zu Gunsten der ersteren Formel entschieden. Das Cresorcin liefert mit grosser Leichtigkeit ein dem Dinitrosoresorcin zum Verwechseln ähnelndes Product, das sich bei der Untersuchung als Dinitrosocresorcin erwies.

Dinitrosocresorcin. Das Reactionsproduct wurde zur Analyse aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt. Es wurden dabei schwach grau gefärbte, glänzende Blättchen erhalten, deren Analyse zeigte, dass das Dinitrosocresorcin mit einem Molekül Wasser krystallisirt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H(CH_3)(O_2(NOH)_2$
C	42.65	42.26	42.00 pCt.
H	4.44	4.31	4.00 »
N	13.56	13.63	14.00 »

Das Dinitrosocresorcin verpufft, im Capillarröhrchen erhitzt, über 160°. Es ist schwer löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Es zieht auf gebeizte Stoffe, indem es mit Eisenbeizen dunkelgrüne Färbungen erzeugt, die mit denen des Dinitrosoresorcins vollständig übereinstimmen.

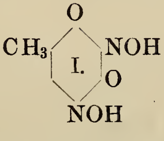
Durch Salpetersäure wird es zu Dinitrocresorcin oxydirt.

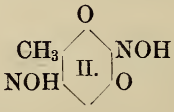
Dinitrocresorcin, $C_6H(CH_3)(OH)(NO_2)_2$. Die Darstellung dieser Verbindung geschah nach dem von Stenhouse und Groves[1]) beim Dinitroorcin angegebenen Verfahren. Es wurde fein gepulvertes Cresorcin in sein vierfaches Gewicht kalter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 eingetragen. Nach beendeter Reaction wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heissem Wasser, dem man einige Tropfen Alkohol zugesetzt hatte, umkrystallisirt. Es wurden so schöne, lange, gelbe, Nadeln erhalten, die bei 90° schmolzen und bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung zeigten.

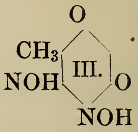
	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)(OH)_2(NO)_2$
C	39.25	39.25 pCt.
H	3.20	2.81 »

Das Dinitrocresorcin ist ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, viel weniger in kaltem, sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Wie alle Nitrophenole färbt es thierische Faser und zwar mit hellgelben Tönen.

Der Theorie nach sind drei Dinitrosocresorcine möglich:







von denen die nach dem zweiten und dritten Schema constituirten Verbindungen eine Isonitrosogruppe in *m*-Stellung zu den beiden Sauerstoffatomen besitzen. Die Annahme, dass sich eines der beiden letzteren Dinitrosocresorcine bilden könnte, erscheint schon deswegen unwahrscheinlich, weil bisher noch kein Fall bekannt ist, wo die Nitrosogruppe in *m*-Stellung zu einem Hydroxyl eingetreten wäre. Ausserdem müsste dann das Resorcin eine Trinitrosoverbindung liefern, da doch das Orcin, in welchem diese *m*-Stellung besetzt ist, noch ein Dinitrosoderivat giebt. Es kann also die Formel I. sicher als die Formel des oben beschriebenen Dinitrosocresorcins betrachtet werden. Die grosse Aehnlichkeit, welche diese Verbindung mit dem Dinitrosoresorcin zeigt, so dass sie als ein wahres Homologe desselben erscheint, erlaubt den Schluss, dass das Dinitrosoresorcin eine analoge Structur besitzt. Seine von Goldschmidt und Strauss[2]) kürzlich aufgestellte Formel wäre dem entsprechend zu verändern. Die Formel

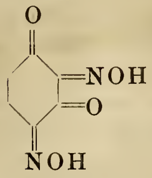
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 358.

[2]) Diese Berichte XX, 1617.

see errata V. 21, p. 2026

des Dinitrosoresorcins, die ich nun vorschlagen möchte, müsste also folgendermassen geschrieben werden:



Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass die Structurformel mit benachbarter Stellung der Substituenten auch dem Phenyldisazoresorcin zukommt, welches als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenylazoresorcins, durch den Eintritt zweier Azogruppen in ein Resorcinmolekül, entsteht. Dieses Phenyldisazoresorcin giebt nämlich, wie Liebermann und ich[1]) seinerzeit gezeigt haben, bei der Reduction dasselbe Diamidoresorcin, welches von Fitz[2]) aus dem Dinitrosoresorcin erhalten wurde.

Mülhausen i./E., École de Chimie.

---

640. St. v. Kostanecki: Synthesen von Anthracumarinen mittelst Zimmtsäure und *m*-Oxybenzoësäuren.

(Eingegangen am 15. November.)

Trotzdem die aromatischen Oxysäuren sehr oft als Spaltungsproducte der Pflanzenstoffe erhalten wurden, haben sie doch zum Aufbau der in der Natur vorkommenden Substanzen nur in wenigen Fällen Verwendung gefunden. Man kann aber bestimmt erwarten, dass durch Condensation dieser Säuren sich noch mancher synthetische Erfolg erreichen lassen wird; dafür spricht die grosse Aehnlichkeit der bei den bekannten Condensationsarten erhaltenen Producte mit einigen aus dem Pflanzenreiche stammenden Substanzen. Es erscheint deshalb der Mühe werth, diejenigen Condensationen, die bisher kennen gelernt worden sind, auf's eingehendste zu untersuchen, um möglicherweise durch ihre genaue Erforschung und passende Erweiterung, wie dies

---

[1]) Diese Berichte XVII, 876.

[2]) Diese Berichte VIII, 631.

z. B. bei der von Noah[1]) ausgeführten Synthese des Xanthopurpurins geschehen ist, zu der Synthese einiger Pflanzensubstanzen zu gelangen.

Seit längerer Zeit mit dem Studium einiger Condensationsarten beschäftigt, habe ich Gelegenheit gehabt, die Erfahrung zu machen, dass bei der Condensation von Oxysäuren die Anwesenheit einer, resp. mehrerer Hydroxylgruppen und ihre Stellung in Bezug auf ihre Carboxylgruppe für den Verlauf der Reaction massgebend sind. So wurde von Bistrzycki und mir[2]) die Condensationsfähigkeit einiger aromatischen Oxysäuren zu Ketonoxyden als eine Eigenthümlichkeit der Salicylsäuren erkannt. Liebermann und ich[3]) haben ferner gezeigt, dass nur diejenigen Oxybenzoësäuren Oxyanthrachinone zu liefern im Stande sind, welche wenigstens ein Hydroxyl in der *m*-Stellung zum Carboxyl enthalten.

Die *m*-Oxybenzoësäuren zeigen eine so grosse Neigung Anthrachinonderivate zu bilden, dass sie sich sogar auch mit Benzoësäure[4]) und ihren Homologen[5]) paaren lassen, indem nur in einem Kerne hydroxylirte Oxyanthrachinone entstehen.

Es war deshalb interessant zu untersuchen, ob diese Eigenschaft der *m*-Oxybenzoësäuren auch bei der vor Kurzem von Jacobsen und Julius[6]) aufgefundenen Condensationsart zu Tage tritt, die zur Entdeckung eines neuen Farbstoffs, des Styrogallols, geführt hat. Die genannten Herren haben nämlich durch Erwärmen von Gallussäure und Zimmtsäure mit concentrirter Schwefelsäure ein Condensationsproduct erhalten, dessen Eigenschaften mir seine nahe Verwandtschaft mit den Anthracenfarbstoffen als unzweifelhaft erscheinen liessen. Es war also zu erwarten, dass diese Reaction sich wohl etwas erweitern lassen, und dass auch andere *m*-Oxybenzoësäuren ähnliche Körper liefern würden.

Die angestellten Versuche haben diese Vermuthung vollständig bestätigt: sowohl die symmetrische Dioxybenzoësäure als auch die *m*-Oxybenzoësäure condensiren sich leicht mit Zimmtsäure und geben Körper, die als Analoga des Styrogallols zu betrachten sind.

Einige Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen deuteten so bestimmt auf die Constitution der letzteren, dass deren näheres Studium vielen Erfolg versprach. Ich wandte mich daher an die HH. Jacobsen und Julius mit der Anfrage, ob eine diesbezügliche Untersuchung

---

[1]) Diese Berichte XIX, 332.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1983.

[3]) Diese Berichte XVIII, 2138.

[4]) Liebermann und Kostanecki, diese Berichte XIX, 329.

[5]) Cahn, diese Berichte XIX, 2333.

[6]) Patentanmeldung.

ihre Arbeit über das Styrogallol stören würde. Die genannten Herren haben daraufhin mit der grössten Zuvorkommenheit geantwortet, indem sie mir die wissenschaftliche Bearbeitung des Styrogallols vollständig überliessen.

Die Condensation der *m*-Oxybenzoësäuren mit der Zimmtsäure verläuft unter ähnlichen Erscheinungen, wie die entsprechende Reaction bei Anwendung der Benzoësäure. Ein Unterschied ist nur in der starken Entwickelung der schwefligen Säure bei der ersteren Reaction zu bemerken. Es erschien zuerst nicht unmöglich, dass eine theilweise Oxydation der Seitenkette der Zimmtsäure diese Erscheinung verursache. Die Analyse stellte jedoch bald fest, dass alle Kohlenstoffatome der Componenten in dem Condensationsproducte vorhanden sind. Gleichzeitig gab sie die Erklärung für das Auftreten der schwefligen Säure, indem der niedere Wasserstoffgehalt des Condensationsproductes auf eine während der Reaction erfolgte Eliminirung von Wasserstoff hindeutete.

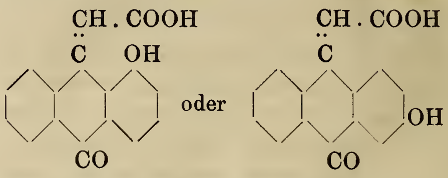
Die Reaction zwischen einer *m*-Oxybenzoësäure und der Zimmtsäure kann durch folgendes allgemeine Schema wiedergegeben werden:

$$C_6H_{5-x}(OH)_xCOOH + C_9H_7COOH - 2H_2O - 2H = C_{16}H_8O_{2+x}.$$

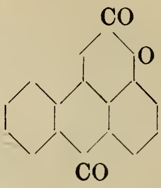
Diese Condensationen verlaufen ungemein glatt und bei weit niedrigerer Temperatur als die Condensationen mit Benzoësäure. Die Condensationsfähigkeit steigt, wenn zwei Hydroxylgruppen in der *m*-Stellung vorhanden sind, da die symmetrische Dioxybenzoësäure und die Gallussäure sich leichter als die *m*-Oxybenzoësäure condensiren. Aber auch bei der letztgenannten Säure findet die Reaction schon auf dem Wasserbade statt, während die entsprechende Bildung der Oxyanthrachinone erst zwischen 180—200° erfolgt.

Was die Constitution dieser Verbindungen anbetrifft, so ist sie durch das aus der *m*-Oxybenzoësäure erhaltene Condensationsproduct mit einem Schlage aufgeklärt. Während nämlich die symmetrische Dioxybenzoësäure und die Gallussäure in Alkali lösliche Producte lieferten, war das erstgenannte Condensationsproduct in Alkali unlöslich. Es musste also nothwendigerweise das Hydroxyl der *m*-Oxybenzoësäure an der Reaction mit betheiligt gewesen sein, und diese Thatsache in Verbindung mit dem allgemeinen Charakter dieses Körpers erlaubt, sich eine Vorstellung über seine Constitution zu machen. Es wurde nämlich schon oben betont, dass alle diese Condensationsproducte sich äusserst ähnlich den Anthrachinonderivaten verhalten, so dass sie nach ihren Eigenschaften wohl substituirte Anthrachinonderivate sein könnten. Die Bildung eines Anthracenkernes aus den beiden Componenten unter Verlust von Wasser und Wasserstoff kann aber ungezwungen nur dadurch zu Stande

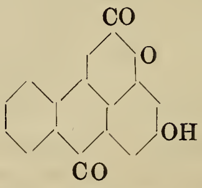
kommen, dass das Kohlenstoffatom des Carboxyls der *m*-Oxybenzoësäure und das am Benzolkerne befindliche Kohlenstoffatom der Seitenkette der Zimmtsäure die beiden mittleren Kohlenstoffatome des neu entstandenen Anthracenkernes bilden. Bei der *m*-Oxybenzoësäure kann die Ringbildung auf zweifache Weise geschehen:



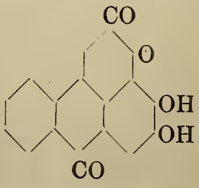
Der Austritt des noch fehlenden zweiten Moleküls Wasser lässt sich dann in Folge der Alkaliunlöslichkeit des Condensationsproductes sehr gut erklären, wenn man annimmt, dass die Reaction im Sinne des ersten Schemas stattfindet und dass nun unter Lactonbildung eine zweite Ringschliessung erfolgt:



Das Product aus der *m*-Oxybenzoësäure und Zimmtsäure wäre alsdann als Anthracumarin zu betrachten, dasjenige aus der symmetrischen Dioxybenzoësäure



könnte *m*-Oxyanthracumarin oder Anthraumbelliferon genannt werden, das »Styrogallol« endlich würde *o*-Dioxyanthracumarin



vorstellen und könnte als Anthradaphnetin angesehen werden. Die

bisher studirten Eigenschaften dieser Verbindungen stimmen mit der obigen Auffassung gut überein. Das ist auch der Grund, weshalb ich schon jetzt diese Mittheilung mache, trotzdem die Untersuchung dieser interessanten Körper noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

Anthracumarin, $C_{16}H_8O_3$.

Moleculare Mengen von *m*-Oxybenzoësäure und Zimmtsäure werden mit überschüssiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Trotzdem die Condensation bei dieser Temperatur nur langsam von statten geht, ist es doch unzweckmässig, eine höhere Temperatur anzuwenden. Um die Reaction jedoch etwas energischer zu machen, empfiehlt es sich, einige Tropfen rauchender Schwefelsäure zuzusetzen. Von Zeit zu Zeit nimmt man Proben heraus, bringt sie in's Wasser und setzt Ammoniak hinzu. Die Menge des in Ammoniak unlöslichen Theiles erlaubt zu beurtheilen, wie weit die Reaction vorgeschritten ist. Sobald jene nicht mehr zunimmt, was gewöhnlich nach einigen Stunden der Fall ist, lässt man die Schwefelsäurelösung erkalten und giesst sie alsdann in verdünntes Ammoniak. Das ausgeschiedene braune Rohproduct wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Benzol extrahirt. Das nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibende Anthracumarin ist etwas röthlich gefärbt. Durch Sublimiren oder durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig kann es vollständig gereinigt werden.

Beide so gereinigte Präparate wurden analysirt. Das durchsublimirte Anthracumarin wurde zur Analyse noch aus Eisessig umkrystallisirt. (Analyse I.)

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{16}H_8O_3$
C	77.29	76.88	77.42 pCt.
H	3.53	3.49	3.22 »

Das Anthracumarin krystallisirt aus Eisessig in gelblichen Nadeln, die dem Anthrachinon sehr ähnlich aussehen und bei 260° schmelzen. Bei vorsichtigem Sublimiren werden grosse, glänzende, gelbe Nadeln erhalten. Das Anthracumarin löst sich leicht in heissem Eisessig und in Benzol, dagegen nur sehr wenig in Alkohol. Wenn es rein ist, zeigt es in alkoholischer Lösung eine schöne, dem Eosin ähnliche Fluorescenz. In kaltem Alkali ist es unlöslich, beim Kochen jedoch wird es mit goldgelber Farbe und stark grüner Fluorescenz, wahrscheinlich unter Bildung der entsprechenden Cumarsäure, gelöst. Auch eine Lösung von Barythydrat löst es beim Kochen auf. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und besitzt grüne Fluorescenz

m-Oxyanthracumarin, $C_{16}H_8O_4$.

Symmetrische Dioxybenzoësäure (1 Mol.) und Zimmtsäure (1 Mol.) condensiren sich bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure mit der grössten Leichtigkeit. Es genügt, das Gemisch auf 60⁰ auf dem Wasserbade zu erwärmen. Schweflige Säure entweicht hierbei, wie überhaupt bei der Darstellung aller Anthracumarine, in bedeutenden Quantitäten. Nach 2—3 Stunden wird die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich grün gefärbte Flocken ausscheiden. Dieselben werden auf einem Filtertuch gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Rohproduct lässt nichts zu wünschen übrig. Die Reinigung bietet beim Arbeiten im Kleinen keine Schwierigkeit, bei grösseren Quantitäten wird sie jedoch wegen der Schwerlöslichkeit des *m*-Oxyanthracumarins weniger bequem. Man kann das Rohproduct entweder mehrere Male aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle krystallisiren, oder einfacher es einmal durchsublimiren. Zur Analyse wurde es sublimirt und alsdann aus kochendem Eisessig umkrystallisirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_4$
C	72.22	72.72 pCt.
H	3.13	3.03 »

Das *m*-Oxyanthracumarin sublimirt in hellgelben Nadeln, krystallisirt aus Eisessig in gelben, voluminösen Nädelchen, die bei 325⁰ schmelzen und in allen übrigen Lösungsmitteln unlöslich oder schwer löslich sind. In Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber Farbe auf. Kaltes Barytwasser nimmt es leicht auf. Beim Kochen fällt jedoch ein unlösliches rothes Baryumsalz aus, das beim Zerlegen mit Säuren einen neuen, noch nicht näher untersuchten Körper liefert. Es ist wahrscheinlich, dass hierbei der Cumarinring gesprengt wird und dann ein mehrbasisches Baryumsalz entsteht.

Acetyl-*m*-Oxyanthracumarin, $C_{16}H_7O_4(C_2H_3O)$. Das m-Oxyanthracumarin gab beim kurzen Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Monoacetylproduct, das aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Es bildete blassgelbe, verfilzte Nadeln, die bei 255⁰ schmolzen und bei der Analyse die dem Monoacetyl-*m*-Oxyanthracumarin entsprechende Zusammensetzung zeigten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_5$
C	70.29	70.58 pCt.
H	3.47	3.26 »

o-Dioxyanthracumarin (Styrogallol), $C_{16}H_8O_5$.

Die Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers wurden bereits von seinen Entdeckern beschrieben [1]). Für die Analyse wurde es ebenso wie das *m*-Oxyanthracumarin gereinigt. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den für ein *o*-Dioxyanthracumarin berechneten Zahlen genügend überein.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_5$
C	68.00	68.57 pCt.
H	3.09	2.85 »

Jacobsen und Julius haben bei der Analyse des Styrogallols für Kohlenstoff 68.16 pCt. und für Wasserstoff 3.50 pCt. erhalten. Der von ihnen gefundene Kohlenstoffgehalt kommt also der Theorie noch näher, als derjenige, den ich als Beleg für die Formel $C_{16}H_8O_5$ anführe. Die etwas zu hohen Wasserstoffzahlen, die übrigens bei einem so schwer verbrennlichen Körper wohl erklärlich sind, waren wahrscheinlich der Grund, weshalb sie für das Styrogallol eine um zwei Wasserstoffatome reichere Formel, $C_{16}H_{10}O_5$, annahmen.

Diacetylstyrogallol, $C_{16}H_6O_5(C_2H_3O)_2$. Diese Verbindung wurde durch einige Minuten langes Kochen des Styrogallols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Es bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, sehr wenig gelb gefärbte Nädelchen, die bei 260° schmelzen.

Das Acetylstyrogallol wurde auch bereits von Jacobsen und Julius erhalten. Da seine Zusammensetzung von diesen Forschern nicht eingehender studirt worden ist, so habe ich es der Analyse unterworfen. Das Resultat derselben ergab, dass im Styrogallol nur zwei Hydroxyle durch Acetylgruppen ersetzbar sind.

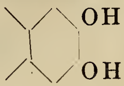
	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7$
C	65.64	65.93 pCt.
H	3.43	3.29 »

Durch die Thatsache, dass beim Acetyliren des Styrogallols ein Diacetyl-, nicht ein Triacetylderivat entsteht, erhält die oben entwickelte Anschauung über die Constitution dieses Körpers eine gewichtige Stütze.

Das Styrogallol besitzt eine Eigenschaft, die aus theoretischen Gesichtspunkten besonderes Interesse verdient. Es färbt Beizen an, trotzdem die beiden Hydroxylgruppen nicht in der Alizarin-Stellung stehen.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2388.

Wie Liebermann und ich[1]) gezeigt haben, kommt die Eigenschaft des Färbens gebeizter Stoffe nur denjenigen von den bisher bekannten Oxyanthrachinonen zu, welche zwei Hydroxylgruppen in der Alizarinstellung besitzen. Es wurde aber schon damals der Möglichkeit gedacht, dass auch alle Oxyanthrachinone, welche zwei Hydroxyle in der $\beta\beta$-Stellung  haben, ebenfalls Beizen anfärben könnten.

Experimentell konnte diese Frage nicht entschieden werden, da sowohl das fragliche Dioxyanthrachinon selbst, als auch seine Oxyderivate zu jener Zeit nicht bekannt waren. Sie wurde also als nicht controlirbar aus der von uns angestellten Betrachtung ausgeschlossen. Die Thatsache nun, dass das Styrogallol auf Beizen zieht, deutet entschieden darauf hin, dass Oxyanthrachinone, in denen zwei Hydroxyle in der $\beta\beta$-Stellung vorhanden sind, ebenfalls beizenfärbende Eigenschaften zeigen müssen. Die von Liebermann und mir aufgestellte Theorie der Färbeeigenschaften der Oxyanthrachinone wäre also dahin zu modificiren, dass dieselben beizenziehende Farbstoffe sind, sobald sie zwei Hydroxyle in der Orthostellung besitzen.

Dieser Befund hat einen wesentlichen Beitrag zur Aufstellung der allgemeinen Theorie über beizenfärbende, phenolartige Farbstoffe geliefert, die in einem Theile der folgenden Abhandlung niedergelegt ist.

Die oben festgestellte Constitution der Anthracumarine erweist, dass bei ihrer Bildung aus Zimmtsäure und *m*-Oxybenzoësäuren zwei Reactionen nebeneinander verlaufen, die sich gegenseitig zu unterstützen scheinen, indem durch das Wegoxydiren zweier Wasserstoffatome sowohl der Anthracenkern als auch der Cumarinring zu Stande kommt.

In der letzten Zeit wurden sowohl die Bildungen von Anthrachinonderivaten aus *m*-Oxybenzoësäuren[2]) näher studirt, als auch schöne Methoden zur Erzeugung der Cumarine[3]) publicirt. Wollte man auf Grund dieser Arbeiten zum Anthracumarin gelangen, so könnte Benzoylessigäther mit Oxybenzoësäure condensirt, einen solchen Körper liefern. Die Bildung des Cumarinringes würde dann vollständig analog erfolgen können der von v. Pechmann und Duis-

[1]) Diese Berichte XVIII, 2138.

[2]) Liebermann und Kostanecki, Ann. Chem. Pharm. 240, 245.

[3]) v. Pechmann und Duisberg, diese Berichte XVI, 2119 und XVII, 929.

berg angegebenen Synthese von in der Seitenkette substituirten Cumarinen aus Acetessigäther und den Phenolen.

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{Acetessigäther}}{\begin{array}{l} COCH_3 \\ | \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{array}} = C_5H_4\begin{cases} OH \\ C(CH_3)(OH).CH_2.COOC_2H_5 \end{cases}$$

$$= C_6H_4 < \begin{array}{l} O \\ C(CH_3) = CH.CO \end{array} + H_2O + C_2H_5OH$$

Methylcumarin

$$C_6H_4\begin{cases} OH \\ COOH \end{cases} + \begin{array}{l} CO.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.COOC_2H_6 \end{array}$$

m-Oxybenzoësäure Benzoylessigäther

$$= C_6H_3(COOH) < \begin{array}{l} OH \\ C(C_6H_5)(OH) \end{array}$$

$$= C_6H_3(COOH) < \begin{array}{l} O \\ C(C_6H_5) = CH.CO \end{array} + H_2O + C_2H_5OH.$$

Phenylcumarincarbonsäure.

Die Carboxylgruppe der so entstandenen Phenylcumarincarbonsäure könnte dabei unter Wasseraustritt in die zweite Phenylgruppe eingreifen, wodurch das Anthracumarin gebildet würde.

$$C_6H_3(COOOH)\begin{cases} C(C_6H_5) = CH.CO \\ O \end{cases} . H_2O = C_6H_3\begin{cases} O \\ C(C_6H_4) = CH.CO \\ CO \end{cases}$$

Ein Versuch, den ich mit Benzoylessigäther und mit Gallussäure angestellt habe, hat jedoch den erwarteten Körper nicht geliefert. Es soll demnächst der Gang der Reaction bei der Condensation der Zimmtsäure mit *m*-Oxybenzoësäuren näher studirt werden, um zu erforschen, worin der Grund der so grossen Reactionsfähigkeit der Zimmtsäure besteht.

Mülhausen, i. E. École de chimie.

641. St. v. Kostanecki: Zur Kenntniss der beizenfärbenden Farbstoffe.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. November.)

Der Zusammenhang zwischen der Constitution der organischen Farbstoffe und ihren tinctoriellen Eigenschaften ist bisher nur wenig erforscht worden. Wir wissen zwar, dass alle basischen Farbstoffe die thierische Faser direct anfärben und auf Baumwolle sich mittelst Tannin fixiren lassen, wir wissen ferner, dass es eine allgemeine Eigenschaft der Nitrophenole und Azofarbstoffe ist, auf Seide und Wolle zu ziehen; aber das sind auch alle allgemein geltenden Regelmässigkeiten, die für die Anwendung der Farbstoffe gefunden worden sind.

Es ist hingegen nicht gelungen, den Grund aufzufinden, weshalb einige vereinzelt stehende Farbstoffe resp. Farbstoffgruppen ungebeizte Baumwolle färben. Vor allem aber weiss man nicht, wodurch bei einigen sauren Farbstoffen die Eigenschaft bedingt wird, auf die verschiedenen Mordants zu ziehen. Nur bei den Oxyanthrachinonen ist ein bestimmtes Gesetz von Liebermann und mir[1]) vor zwei Jahren nachgewiesen worden, welches das Verhalten dieser Verbindungen gegen Thonerde- und Eisenbeizen bestimmt.

In allerletzter Zeit habe ich aber Körper in den Händen gehabt, deren färbende Eigenschaften mir einige Gesetzmässigkeiten abzuleiten erlaubten, die zwischen der chemischen Constitution der Farbstoffe und ihrem Färbevermögen gegenüber oxydischen Beizen ganz allgemein zu herrschen scheinen.

Nicht alle Farbstoffe färben wie die Oxyanthrachinone alle oxydischen Beizen an; in der folgenden Betrachtung nenne ich einen Farbstoff »beizenden Farbstoff«, wenn er auch nicht auf sämmtliche in der Färberei gebräuchlichen oxydirten Beizen zugleich zieht.

Da bei der Beizfärberei die salzbildenden Gruppen des Farbstoffs in Reaction treten, indem sich aus dem Farbstoff und dem Mordant gefärbte Lacke bilden, so ist es klar, dass die Beschaffenheit der salzbildenden Gruppe, je nachdem sie ein Carboxyl, ein Phenolhydroxyl oder ein an Stickstoff gebundenes Hydroxyl (in der Isonitrosogruppe) ist, für ihr Verhalten gegen Beizen von grosser Wichtigkeit sein muss.

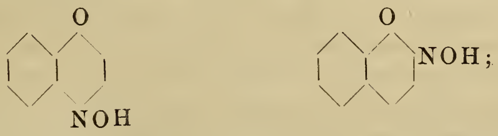
Wir wollen auch die sauren Farbstoffe, nach ihren salzbildenden Gruppen geordnet, besprechen und in aller Kürze zeigen, welchen Anforderungen diese Gruppen genügen müssen, damit der Farbstoff die Fähigkeit erhält, gebeizte Stoffe anzufärben.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2138.

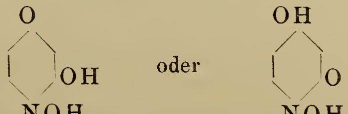
1. Nitrosophenole sind beizenziehende Farbstoffe, wenn sie Orthochinonoxime sind. Trotzdem die Nitrosophenole bereits seit längerer Zeit bekannt sind, hat man erst vor wenigen Jahren ihre färbenden Eigenschaften zu verwerthen begonnen.

Hierbei musste es auffallen, dass nur einige von ihnen beizenfärbende Farbstoffe sind. Das Nitrosophenol zieht auf gebeizte Baumwolle nicht; ebenso verhalten sich seine Homologen. Das α-Nitroso-β-Naphtol und das Dinitrosoresorcin geben dagegen mit Eisenbeizen sehr beständige Färbungen, weshalb sogar das letztere den Namen Echtgrün erhalten hatte. Das α-Nitroso-β-Naphtol unterscheidet sich seiner Constitution nach von dem *p*-Nitrosophenol dadurch, dass es ein Orthochinonoxim ist. Das Dinitrosoresorcin besitzt nach den Untersuchungen von Goldschmidt und Strauss[1]) zwei Orthochinonoximgruppen. Es lag also die Vermuthung nahe, dass die Orthostellung der Isonitrosogruppe zum Chinonsauerstoff die färbende Eigenschaft dieser Körper bedingt. Um dies experimentell zu prüfen, erschien es zweckmässig, die beiden isomeren Nitroso-α-Naphtole nach dieser Richtung zu untersuchen. Das α-Naphtol giebt nämlich beim Nitrosiren sowohl das *p*-Nitroso- wie das *o*-Nitrosoderivat:



wenn also die obige Ansicht richtig ist, so müsste das erstere kein Farbstoff sein, dass letztere dagegen müsste, ebenso wie das α-Nitroso-β-Naphtol, gebeizte Stoffe färben können. Der angestellte Versuch zeigte in der That, dass das α-Nitroso-α-Naphtol, wenn es vollkommen von seinem Isomeren befreit ist, keine Färbungen auf mordancirter Baumwolle erzeugt.

Weitere Versuche, welche die Allgemeinheit der oben ausgesprochenen Regel prüfen sollen, sind im Gange. Es ist auch bereits einiges experimentelle Material gewonnen worden, das sich aber vorläufig noch der Publication entzieht. Es sei hier noch erwähnt, dass das Nitroso-β-Orcin und das Mononitrosoresorcin ebenfalls beizenziehende Farbstoffe sind. Es wird interessant sein, zu erfahren, ob dem Mononitrosoresorcin resp. dem Nitroso-β-Orcin die Constitution



zukommt. Beide Formeln könnten die Färbeeigenschaft erklären; im

[1]) Diese Berichte XX, 1607.

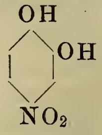
ersteren Falle würde der Grund des Färbens in der Orthostellung der Hydroxylgruppe zur Isonitrosogruppe zu suchen sein. Die nähere Untersuchung des Mononitrosoresorcins, welche bereits von Goldschmidt und Strauss angekündigt ist, wird diese Frage entscheiden.

2. Phenolartige Farbstoffe ziehen auf oxydische Beizen, wenn sie zwei Hydroxylgruppen in der Orthostellung besitzen. Die künstlichen phenolartigen Farbstoffe werden nach der Art der chromogenen Gruppe in mehrere Farbstofffamilien eingetheilt. Zwei von denselben, die Phtaleïne und die Oxyanthrachinone enthalten Farbstoffe, welche sich gegen Beizen vollständig verschieden verhalten.

Fluoresorcin färbt oxydische Beizen nicht an; die färbenden Eigenschaften des Galleïns sind dagegen bekannt. Alizarin (resp. Oxyalizarine) und Styrogallol färben, Monooxyanthrachinone und die Isomeren des Alizarins färben nicht[1].

Bei den Oxyanthrachinonen hängt das Färbevermögen mit der Anwesenheit zweier in Orthostellung[2]) zu einander befindlichen Hydroxylgruppen zusammen; bei den Phtaleïnen sind, wie aus der Färbeeigenschaft des Galleïns folgt, ebenfalls zwei Hydroxyle in der Orthostellung erforderlich. Es erschien also wahrscheinlich, dass die Beschaffenheit des Chromogens für das Färbevermögen ohne entscheidenden Einfluss ist, und dass nur die Orthostellung der beiden salzbildenden Gruppen den Farbstoff für die Beizfärberei werthvoll macht.

Um zu zeigen, dass Farbstoffe mit anderen chromogenen Gruppen auch auf Beizen ziehen, wenn sie nur der erwähnten Bedingung genügen, habe ich das Färbevermögen des Nitrobrenzcatechins[3])



und des Nitropyrogallols[4]) untersucht. Es hat sich gezeigt, dass diese Nitrophenole kräftig auf gebeizte Baumwolle ziehen, indem sie mit Thonerdebeize sehr schöne gelbe Töne erzeugen. Interessant ist der Unterschied in der Nüance dieser Farbstoffe. Das Nitropyrogallol giebt ein bräunlicheres Gelb als das Nitrobrenzcatechin. Die dritte benachbarte Hydroxylgruppe verändert also die Nüance in derselben Richtung, wie sie sich beim Vergleiche der mittelst Alizarin und Anthragallol erzeugten Färbungen in der Anthracenreihe ergiebt.

Es muss hier auch hervorgehoben werden, dass alle Farbstoffe, die ihrer Bildungsweise nach zwei Hydroxyle in der Orthostellung

---

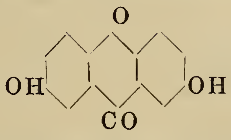
[1]) Liebermann und Kostanecki, Ann. Chem. Pharm. 240, 245.
[2]) Siehe die vorige Mittheilung.
[3]) Benedikt, Diese Berichte XI, 362.
[4]) Barth, Diese Berichte I, 882.

enthalten, wirklich Beizen anfärben. Auf der Anwesenheit der Hydroxylgruppen in der Orthostellung beruht die ganze technische Wichtigkeit der Gallussäure. Die Farbstoffe, die aus dieser Säure dargestellt werden (Anthragallol, Galleïn, Coeruleïn, Galloflavin, Gallocyanin), ziehen bekanntlich gut auf oxydische Beizen. Dass diese Eigenschaft beim Gallocyanin nicht blos auf dem Vorhandensein der Carboxylgruppe beruht, geht daraus hervor, dass ein in der Carboxylgruppe ätherificirtes Gallocyanin[1]) ebenfalls Beizen anfärbt.

Ich glaube noch die Ansicht aussprechen zu dürfen, dass auch die meisten natürlichen phenolartigen Farbstoffe, welche in der Färberei angewendet werden, ihr Färbevermögen derselben Ursache verdanken. Die Zersetzungsproducte der Pflanzenstoffe, welche man bisher isolirt und charakterisirt hat, sprechen sehr zu Gunsten dieser Anschauung.

Zu einer besonderen Betrachtung veranlasst mich das Euxanthon resp. die Euxanthinsäure.

Nach Graebe und Feer[2]) kommt dem Euxanthon die Constitution



zu, wonach seine beiden Hydroxylgruppen auf die beiden Benzolkerne vertheilt sind. Nach der eben entwickelten Theorie darf es also gebeizte Stoffe nicht färben, und in der That bestätigte ein Färbeversuch dieses vollkommen. Da nun die Euxanthinsäure auf Mordants zieht, so kann sie diese Eigenschaft nur dem Glycuronsäurecomplex verdanken. Es liegt hier also der interessante Fall vor, dass ein Beizen nicht anfärbender Körper diese Fähigkeit erhält, wenn er eine Verbindung mit einer Fettsäure eingegangen ist.

Ich setze die Arbeit fort. Ueber die Bedeutung der Dioxime und der Carbonsäuren für die Beizfärberei hoffe ich bald Näheres mittheilen zu können.

Mülhausen i/E., École de chimie.

---

[1]) Horace Koechlin, Fr. P. No. 2119 vom 16. December 1881.

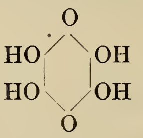
[2]) Diese Berichte XIX, 2607.

642. R. Nietzki und Fr. Kehrmann: Zur Kenntniss der Oxychinone.

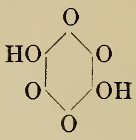
(Eingegangen am 17. November.)

Vor einiger Zeit[1]) haben wir, von der Rhodizonsäure ausgehend, einen Körper dargestellt, welcher als das Triazin des Benzols, $C_6(=N_2C_7H_6)_3$, aufgefasst werden muss und sich von dem bisher nur als Hydrat bekannten tertiären Chinon, C_6O_6, in derselben Weise ableitet, wie das Phenazin von dem noch unbekannten Orthochinon.

Die successive Einführbarkeit dreier, in Parastellung befindlichen Chinongruppen in den Benzolkern, lässt wichtige Schlüsse auf die Constitution des letzteren zu, der strenge Beweis jedoch, dass diese Chinongruppen wirklich dem gewöhnlichen Chinon analoge Paragruppen sind, hat bis jetzt noch immer nicht beigebracht werden können. Wir haben bisher für Tetraoxychinon und Rhodizonsäure stets die nachstehenden Formeln angenommen:



Tetraoxychinon.



Rhodizonsäure.

weil dieser Fall, den vorliegenden Analogien gemäss, wohl der wahrscheinlichste ist.

Wir haben nun versucht, die vermuthete Constitution der Körper experimentell zu beweisen, konnten bisher jedoch nur constatiren, dass das Tetraoxychinon wirklich zu den Parachinonen gehört, während die Stellung der zweiten in dasselbe eintretenden Chinongruppe als noch nicht bewiesen angesehen werden muss.

Wir haben zunächst das Verhalten des Tetraoxychinons auf Orthodiamine studirt, welch' Letztere nach den bis jetzt bekannten Thatsachen nur mit Orthochinonen eine Condensation eingehen.

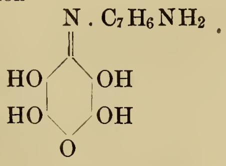
Versetzt man eine wässerige Lösung von Tetraoxychinon mit einem Salze des Orthotoluylendiamins, so färbt sich dieselbe grünlich braun, ohne dass sich ein fester Körper ausscheidet, erst auf Zusatz von essigsaurem Natron scheidet sich ein dunkelgrüner, bald krystallinisch werdender Niederschlag aus.

Die entstehende neue Substanz löst sich mit grosser Leichtigkeit in verdünnten Mineralsäuren und wird aus dieser Lösung schon durch Acetate in Form kleiner, fast schwarzer Krystalle abgeschieden. Beim Trocknen an der Luft bei höherer Temperatur färbte sich die Substanz

[1]) Diese Berichte XX, 3.

braun, und ging schliesslich vollständig in das früher beschriebene Azin der Rhodizonsäure über. Oxydationsmittel wandelten es in das, auch aus Letzterem entstehende Dichinoylazin, $C_6O_4 : N_2 : C_7H_6$, um. Alkalien lösen den Körper mit violetter Farbe.

Der Körper besass für ein hydroxylirtes Azin auffallend stark basische Eigenschaften. Er bildet mit Säuren krystallinische Salze, welche jedoch einen Theil ihres Säuregehalts leicht wieder verlieren. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass hier das Diamin nur mit einem Stickstoffatom reagirt hatte, und ein den Chinonaniliden analoges Product von der Constitution

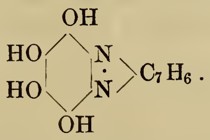


entstanden war.

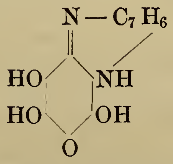
Die Analyse der im Wasserstoffstrom bei 150° getrockneten Substanz bestätigte diese Annahme jedoch nicht, sie führte zu der um ein Wassermolekül ärmeren Formel: $C_{13}H_{10}N_2O_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	60.47	59.97 pCt.
H	3.87	4.30 »

Es konnte diese Formel auf verschiedene Weise interpretirt werden. Der Körper konnte das Azin des Tetraoxychinons sein. Es musste dann der Chinongruppe die Orthostellung zukommen, oder eine Verschiebung des einen Hydroxylwasserstoffs stattfinden. In beiden Fällen kam dem Körper folgende Formel zu:



Andererseits konnte ein Stickstoff den Sauerstoff der Hydroxylgruppe ersetzen und ein Körper von der Constitution:



entstehen. Dass derartige Reactionen stattfinden, lehrt die früher mitgetheilte Thatsache, dass in die Rhodizonsäure, welche noch zwei Hydroxyle enthält, unter Umständen drei Orthodiaminreste eintreten können. Der so entstehende Körper, welcher bisher nicht analysirt

wurde, geht bei der Oxydation in das Triazin über, und ist dem Vorliegenden in seinen Eigenschaften verwandt.

Steht nun die Chinongruppe des Tetraoxychinons in der Orthostellung, so muss dieser Körper auch noch auf Diamine reagiren, wenn der Wasserstoff der vier Hydroxylgruppen durch andere Reste ersetzt ist.

Ein solches Derivat ist bekannt, es ist das Tetrabenzoyltetraoxychinon von Maquenne[1]). Wir erhielten diese Substanz nach Maquenne's Angaben leicht durch Erhitzen des Tetraoxychinons mit Benzoylchlorid.

Das Tetrabenzoylderivat bildet ein gelbes, in den meisten Lösungsmitteln fast unlösliches, krystallinisches Pulver. Durch kohlensaure Alkalien wird es nur langsam verändert, Aetzalkalien verseifen es beim Erwärmen.

Es hat sich gezeigt, dass Tetrabenzoyltetraoxychinon auf Orthodiamine nicht reagirt, gleichviel ob man es mit den Salzen, oder mit der freien Base in Berührung bringt.

Wir haben ferner noch das Verhalten des acetylirten Tetraoxychinons etwas eingehender studirt. Erhitzt man das Tetraoxychinon oder dessen Natriumsalz mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100°, oder lässt man beide Körper einige Tage mit einander kalt in Berührung, so erhält man ein hellgelbes, krystallinisches Pulver.

Schon die Eigenschaften des Körpers zeigen, dass hier kein Tetra- sondern nur ein Diacetylderivat vorliegt. Der Körper löst sich mit rothvioletter Farbe in kohlensauren Alkalien und wird daraus durch Säuren unverändert abgeschieden.

Er bildet gelbe Blättchen, welche sich wenig in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether lösen. Aus letzterem Lösungsmittel konnte der Körper umkrystallisirt werden, und zeigte einen Schmelzpunkt von 205°.

	Berechnet für $C_6O_2(OC_2H_3O)_2(OH)_2$	Gefunden
C	46.87	46.49 pCt.
H	3.12	3.57 »

Das Diacetylderivat ist, wie das Tetraoxychinon selber, eine zweibasische Säure. Es treibt aus Natriumacetat die Essigsäure aus. Löst man es in einer concentrirten Natriumacetatlösung, so krystallisiren nach einiger Zeit röthliche, dem chloranilsauren Natrium ähnliche Nadeln eines Natriumsalzes aus. Aus der Lösung desselben fällte Chlorbaryum ein violettrothes, krystallinisches Baryumsalz aus.

Der Metallgehalt dieser Salze ist kein constanter, und wurde meist für ein zweibasisches Salz zu niedrig, für ein einbasisches zu hoch gefunden.

[1]) Compt. rend. 104, 1719.

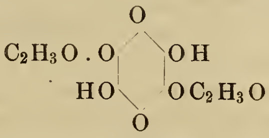
Das Diacetyltetroxychinon reagirt auf Orthotoluylendiamin, und liefert einen Körper, der dem Condensationsproduct des freien Tetroxybenzols ähnlich ist.

Zieht man die Thatsache in Rechnung, dass Tetrabenzoyltetroxychinon auf Orthodiamine nicht einwirkt, so verliert die Annahme, dass die Chinonsauerstoffe des Tetroxychinons die Orthostellung einnehmen könnten, alle Wahrscheinlichkeit.

Das Diacetyltetroxychinon zeigt in seinem ganzen Verhalten eine auffallende Analogie mit der Chloranilsäure, und es scheint danach wohl erwiesen, dass das Tetroxychinon ein Derivat des gewöhnlichen Parachinons ist.

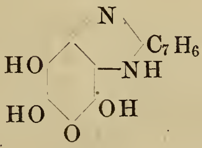
Da die Chloranilsäure nach den Untersuchungen von Hantzsch unzweifelhaft die Hydroxyle in Parastellung enthält, ist auch für obiges Diacetylderivat diese Stellung, einerseits zwischen den acetylirten, andererseits zwischen den freien Hydroxylen, wahrscheinlich.

Letzterem Körper käme danach die folgende Constitutionsformel zu:



Es fragt sich nun, in welcher Weise die Orthodiaminreste hier eingreifen, ob eine Verschiebung des Hydroxylwasserstoffes, oder eine Substitution des einen Hydroxyls durch die Imidgruppe stattfindet.

Wir halten die zweite Annahme, mithin für den aus *o*-Toluylendiamin entstehenden Körper die Formel:



für die wahrscheinlichere.

Die Eigenschaften der Substanz sind von denen der hydroxylirten Azine (der Eurhodole von Witt) zu weit verschieden, als dass man sie zu diesen zählen könnte.

Behandelt man obigen Körper mit Zinnchlorür, so geht er in ein iolettroth gefärbtes Reductionsproduct über, welches sich auch aus dem Azin der Rhodizonsäure durch dasselbe Reagenz erhalten lässt.

Basel. Universitätslaboratorium.

643. Eug. Lellmann und O. Schmidt: Ueber Ringbildung unter Austritt von Bromwasserstoff und salpetriger Säure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. November.)

Vom Anthracen lassen sich, indem man je eine CH-Gruppe durch Stickstoff sich ersetzt denkt, drei isomere Basen ableiten, von denen aber erst eine, das Acridin, bekannt ist. Das β-Naphtylamin, welches der Theorie nach ein derartiges Anthracenderivat liefern könnte, geht wie bekannt durch die Skraup'sche Reaction in einen Abkömmling des Phenanthrens über, indem bei der Ringbildung nicht das β-, sondern das α-Kohlenstoffatom in Mitleidenschaft gezogen wird. Es war nun wahrscheinlich, dass man durch Einführung von Halogen an der im β-Naphtylamin der Amidogruppe benachbarten α-Stelle der Reaction einen Verlauf im anderen Sinne geben könnte, sodass das β-Kohlenstoffatom in Reaction träte. Es hätte unter diesen Umständen ein Körper von der Constitution:

Br N

entstehen müssen, aus dem man durch Entbromung eine dem Acridin isomere Substanz zu gewinnen hoffen konnte. Die nachstehend beschriebenen, in dieser Richtung unternommenen Versuche führten indessen nicht zum Ziel, sondern ergaben ein völlig unerwartetes Resultat.

Zur Darstellung des Bromnaphtylamins haben wir β-Acetnaphtalid in 50procentiger Essigsäure gelöst und die theoretische Menge Brom, welches sich in einer ebenso starken Säure gelöst befand, hinzugegeben. Nach beendigter Einwirkung kann man durch Wasserzusatz das Bromacetnaphtalid ausfällen und durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol reinigen. Die Verbindung schmilzt nach unseren Beobachtungen glatt bei 140^0, während Cosiner[1]) 134—135^0 angiebt. Zum Zwecke der Verseifung löst man die Acetverbindung in möglichst wenig heissem Alkohol, fügt ungefähr ein gleiches Volumen starker Salzsäure hinzu und siedet, bis die bald erfolgende krystallinische Abscheidung von salzsaurem Bromnaphtylamin nicht mehr an Menge zunimmt. Nach dem Absaugen gewinnt man aus dem Salze durch Zerlegen mit Ammoniak das Bromnaphtylamin, welches nach einmaliger Umkrystallisation aus Alkohol rein ist und den Schmelzpunkt 63^0 zeigt.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 59.

Dieses Bromnaphtylamin haben wir nun mit der gleichen Menge *o*-Nitrophenol und mit je der doppelten Quantität Glycerin und Schwefelsäure versetzt und das Gemisch, nachdem die erste stürmische durch mässiges Erwärmen hervorgerufene Reaction vorbei war, ungefähr vier Stunden lang im Luftbade auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt und das Nitrophenol im Dampfstrome abgetrieben. Hierauf kocht man den Rückstand eine Zeit lang mit Thierkohle, filtrirt ab und übersättigt das Filtrat mit Natronhydrat; destillirt man nun mit Wasserdampf, so geht eine angenehm riechende, weisse Masse über, die bei 89° schmilzt und nach einmaliger Krystallisation aus Petroleumäther in fast farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 93.5° gewonnen wird.

Dass die erwartete bromhaltige Verbindung nicht vorlag, zeigten die folgenden Analysen:

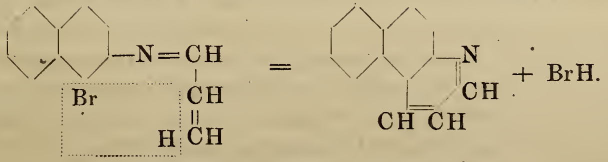
Löste man die Base in heisser Salzsäure, so schossen beim Erkalten feine Nadeln eines Chlorhydrates an, von dem eine Chlorbestimmung folgendes Resultat ergab:

0.2470 g lufttrocknes Salz lieferten 0.1388 g Chlorsilber. Das sind 13.9 pCt. Chlor, während die Formel $C_{13}H_8BrN.HCl$ 12.05 pCt. verlangt.

Löste man das Chlorhydrat in heissem Wasser und gab Platinchlorid hinzu, so schieden sich gelbe feine Nadeln eines Doppelsalzes aus, dessen Platingehalt ebenfalls nicht auf die erwartete Formel stimmte:

0.1990 g hinterliessen beim Glühen 0.0484 g Platin. Diesem entsprechen 24.32 pCt. Platin, während die Formel $(C_{13}H_8BrN.HCl)_2PtCl_4$ 20.90 pCt. verlangen würde.

Da aus diesen Analysen ein kleineres Moleculargewicht der Base sich ergab, haben wir die Verbindung auf Brom geprüft und zu unterer Ueberraschung gefunden, dass keine Spur des Halogens nachzuweisen war. Unter diesen Umständen hatte die Annahme, dass das durch Einwirkung von Acroleïn auf Bromnaphtylamin intermediär entstehende Derivat durch Verlust von Bromwasserstoff in β-Naphtochinolin übergegangen sei, viel Wahrscheinlichkeit für sich:



Da das β-Naphtochinolin schon von Skraup und Cobenzl[1]) aus β-Naphtylamin dargestellt war, so handelte es sich nur um die

[1]) Wiener Monatshefte 4, 438.

Identificirung der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Producte, eine Aufgabe, die vollständig gelang.

Die Angabe, dass das Chlorhydrat mit 2 Molekülen Wasser krystallisire, fanden wir bestätigt:

0.2584 g lufttrocknes Salz verloren beim Stehen über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz 0.0375 g Wasser.

	Berechnet für $C_{13}H_9N . HCl + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	14.3	14.5 pCt.

Die oben angegebene Chlorbestimmung des wasserhaltigen Salzes stimmt ebenfalls auf die Formel $C_{13}H_9N . HCl + 2H_2O$, die 14.11 pCt. Chlor verlangt. Im Platinsalze fanden wir im Gegensatze zu Skraup und Cobenzl, die nur 1 Molekül angeben, stets 2 Moleküle Krystallwasser:

I. 0.6059 g verloren bis zur Constanz auf 120⁰ erhitzt, 0.0255 g Wasser.

II. 0.3024 g ebenso 0.0129 g Wasser.

I. 0.2199 g hinterliessen beim Glühen 0.0534 g Platin.

II. 0.2155 g ebenso 0.0515 g Platin.

	Berechnet für $(C_{13}H_9N . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	4.24	4.21	4.26 pCt.
Pt	24.20	24.27	24.34 »

Zur völligen Sicherstellung haben wir aus β-Naphtylamin das Naphtochinolin dargestellt und zwar nach den Angaben von Skraup und Cobenzl, nur mit der Abänderung, dass wir die Base zur Reinigung im Dampfstrome destillirten und dann aus Petroleumäther umkrystallisirten. Der Schmelzpunkt lag wie oben bei 93.5⁰ (während Skraup und Cobenzl 90⁰ angeben), und auch das Platindoppelsalz enthielt nicht 1, sondern 2 Moleküle Wasser:

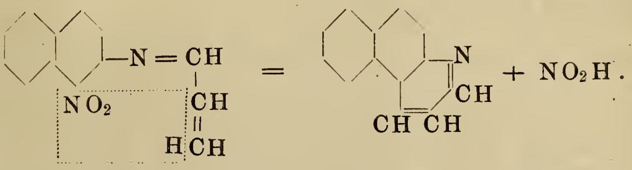
0.3070 g verloren 0.0130 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4.24	4.23 pCt.

Es scheint demnach das Platinat des Naphtochinolins wie dasjenige des Chinolins sowohl mit 1 wie mit 2 Molekülen Wasser krystallisiren zu können. Im Uebrigen stimmen unsere Beobachtungen über das Verhalten und die Reactionen der Base mit den Angaben von Skraup und Cobenzl völlig überein; besonders hervorgehoben sei, dass der Schmelzpunkt des Pikrats, wie erwartet, bei 252⁰ lag.

Da bei dem unerwarteten Verlaufe der Reaction das hinzugefügte Nitrophenol keine Rolle spielen konnte, so war zu erwarten, dass das Naphtochinolin aus Bromnaphtylamin, Glycerin und Schwefelsäure entstehen würde. Das ist nun in der That der Fall, wenn dieses Gemisch ganz wie oben behandelt wird.

Diese Beobachtungen liessen es interessant erscheinen, ob es nicht etwa möglich sei, durch Einführung eines anderen, fester haftenden Substituenten für Brom die Ringbildung nach dem β-Kohlenstoffatom hinzulenken. Wir haben in Folge dessen Versuche mit dem α-Nitro-β-naphtylamin angestellt, in dem wir 1 g desselben mit 1 g Nitrophenol, 2 g Glycerin und 2 g Schwefelsäure vier Stunden auf 150° erhitzten; sodann wurde ganz wie mit dem Bromnaphtylamin verfahren, aber auch hier eine Basis gewonnen, die in jeder Beziehung mit dem β-Naphtochinolin übereinstimmte. Es musste also unter Austritt von salpetriger Säure das Acroleïnderivat des Nitronaphtylamins folgende Veränderung erlitten haben:



Dieselbe Reaction gelang, als wir das Nitrophenol fortliessen.

Es scheint demnach das β-Kohlenstoffatom des Naphtalins viel schwerer bei der Skraup'schen Synthese in Mitleidenschaft gezogen zu werden als das α-Kohlenstoffatom, da ein an der α-Stelle befindliches Brom oder die Nitrogruppe leichter eliminirt werden als Wasserstoff am β-Punkte. Ob beim Bromnaphtylamin oder Nitronaphtylamin nicht doch sehr geringe Mengen der von vornherein erwarteten bromirten resp. nitrirten Producte entstanden sind, ist noch nicht sicher entschieden, da dieselben möglicherweise in dem stets gebildeten Harze verborgen geblieben sein können; jedenfalls waren unsere Bemühungen, daraus andere Körper als Naphtochinolin zu gewinnen, bisher fruchtlos.

Aus Skraup's Angaben scheint hervorzugehen, dass ihm das α-Naphtylamin eine geringere Ausbeute an Naphtochinolin lieferte als das β-Amin; diese Thatsache wird ebenfalls in der geringeren Reactionsfähigkeit des β-Kohlenstoffatoms ihre Erklärung finden können.

644. G. Schultz: Ueber isomere Naphtylaminsulfosäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. November vom Verfasser.)

Die zur Darstellung von Azofarbstoffen in sehr grossen Mengen angewandten Naphtylaminsulfosäuren und Naphtolsulfosäuren sind leider von wissenschaftlicher Seite in Bezug auf die Stellung der Sulfogruppen bis jetzt nur ungenügend studirt worden; und doch ist die Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen eine überaus wichtige, da die Aufklärung derselben uns eine Erklärung über das verschiedene und so überaus charakteristische Verhalten der Isomeren gegen Diazoverbindungen zu liefern im Stande ist.

Die Arbeiten über die Konstitution der genannten Naphtalinabkömmlinge werden fast in jedem Falle dadurch sehr erschwert, dass bei den Bildungsweisen derselben nicht einheitliche Individuen, sondern meistens zwei oder mehrere Isomere auftreten, deren Trennung und Reindarstellung mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Daher sind öfters nach verschiedenen Bildungsweisen erhaltene, identische Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäuren nicht immer als solche erkannt worden, weil sie eben noch mit isomeren Substanzen vermischt waren, welche ihr Verhalten in erheblicher Weise modificirten.

Lediglich auf diesen Umstand glaube ich auch zwei Publikationen von A. Weinberg und von M. Lange, welche im letzten Heft dieser Berichte S. 2906 und S. 2940 enthalten sind, zurückführen zu müssen.

Da diese Arbeiten dazu angethan sind, in der Literatur der Naphtylaminsulfosäuren Verwirrung anzurichten, so halte ich es für erforderlich, auf die Irrthümer derselben aufmerksam zu machen.

Vor kurzem haben Fr. Bayer und C. Duisberg[1]) nachgewiesen, dass durch Sulfuration von β-Naphtylamin oder besser dessen Salzen bei höherer Temperatur ein Gemenge von β-Naphtylaminsulfosäuren entsteht, aus welchem sich eine bisher unbekannte, als β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure bezeichnete Verbindung durch Ausziehen mit Wasser und wiederholte Krystallisation ihrer Salze isoliren lässt.

Wird diese Säure in die Diazoverbindung übergeführt und die wässrige Lösung der letzteren unter Zusatz von Schwefelsäure gekocht, so entsteht eine Naphtolsulfosäure, welche von den genannten Autoren β-Naphtol-δ-sulfosäure genannt wurde. Dieselbe erwies sich nun als identisch mit derjenigen Naphtolsulfosäure, welche durch Erhitzen von α-Naphtalindisulfosäure mit Natronlauge gebildet und in einer Patentanmeldung von Leopod Cassella & Co. als Naphtolsulfosäure F beschrieben wird.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1426.

Umgekehrt erhielten sie aus der letzteren beim Erhitzen mit Ammoniak eine Naphtylaminsulfosäure, welche in allen Eigenschaften mit der β-Naphtylamin-δ-sulfosäure übereinstimmte.

Diesen Thatsachen gegenüber versucht Weinberg die Identität der Amidosäure aus der von ihm isolirten Naphtolsulfosäure F mit der von Bayer und Duisberg aus β-Naphtylamin gewonnenen β-Naphtylamin-δ-sulfosäure in Zweifel zu ziehen.

Man findet dieses Anfangs nicht recht verständlich, wenn man berücksichtigt, dass Weinberg selbst erklärt, dass das Chlorid aus der Naphtolsulfosäure F genau denselben Schmelzpunkt (114^0) hat, wie ihn Bayer und Duisburg für das Chlorid aus der β-Naphtol-δ-sulfosäure angeben, und dass er selbst gezeigt hat, dass in der That bei der Sulfurirung des β-Naphtylaminsulfats, die β_1-β_4-Säure (d. h. β-Naphtylaminsulfosäure aus β-Naphtolsulfosäure F) entsteht. Aus dem weiteren Verlauf seiner Arbeit geht jedoch unzweideutig hervor, dass Weinberg gar nicht die reine β-Naphtylamin-δ-sulfosäure in den Händen gehabt hat, und daher naturgemäss auch die Identität derselben mit der β_1-β_4-Naphtylaminsulfosäure aus der Naphtolsulfosäure F zu constatiren nicht im Stande war.

Wie er ganz richtig bemerkt, entsteht bei der Sulfurirung von Naphtylaminsulfat mit Schwefelsäure bei höherer Temperatur ein Gemenge von β-Naphtylamin-δ-sulfosäure mit der sogenannten Brönner-schen β-Naphtylaminsulfosäure. Die Trennung der beiden Isomeren ist zwar eine etwas mühsame Arbeit, trotzdem gelingt dieselbe schliesslich bei öfters wiederholtem Umkrystallisiren aus lauwarmem (nicht kochendem) Wasser, worin die δ-Säure bei weitem leichter löslich ist, als die Brönner'sche Säure. Dabei sei bemerkt, dass die reine Brönner'sche Säure in Blättchen oder flachen Nadeln, die reine δ-Säure in langen glänzenden Nadeln krystallisirt. Letztere zeigen die bereits von Bayer und Duisberg erwähnte, sehr charakteristische Eigenschaft, beim Kochen mit Wasser unter Verlust von 1 Molekül Krystallwasser in ein in Wasser fast unlösliches Pulver zu zerfallen, welches unter dem Mikroskop wie Bruchstücke von Prismen erscheint. Dieses Verhalten zeigte nach meinen Beobachtungen sowohl die β-Naphtylamin-δ-sulfosäure aus β-Naphtylamin als auch die aus Naphtolsulfosäure F erhaltene Amidosulfosäure.

Als Ergänzung zu den Angaben von Bayer und Duisberg will ich noch hinzufügen, dass die Kalksalze der β-Naphtylamin-δ-sulfosäure aus β-Naphtylamin und aus der Naphtolsulfosäure F mit 6 Molekülen Krystallwasser in blau fluorescirenden Blättchen krystallisiren. Das Salz der Säure aus β-Naphtylamin verlor beim Trocknen 18.31 pCt. Wasser, das Salz der Säure aus Naphtolsulfosäure 18.40 pCt.; die Theorie verlangt 18.36 pCt. Wasser. Auch die Löslichkeit der beiden Kalksalze in Wasser wurde gleich gefunden. In 1 L Wasser

von gewöhnlicher Temperatur waren von der Säure aus β-Naphtylamin 3.85 g, von der Säure aus der Naphtolsulfosäure F 3.7 g in Lösung.

Die Identität der beiden Amidosulfosäuren ergiebt sich ferner aus den gleichen Eigenschaften, welche die aus ihnen hervorgehenden Azofarbstoffe besitzen.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf beide Säuren entstehen Diazoverbindungen von den Eigenschaften, wie sie bereits von Bayer und Duisberg beschrieben sind. Lässt man dieselben auf alkalische Lösungen von β-Naphtol einwirken, so bilden sich in beiden Fällen gelbrothe Farbstoffe von gleicher Nuance, welche von concentrirter Schwefelsäure mit der gleichen violetten Farbe gelöst werden.

Auch die mit Tetrazodiphenylchlorid und Tetrazoditolylchlorid aus den nach beiden Methoden gebildeten Naphtylaminsulfosäuren entstehenden Farbstoffe sind in ihrer Nuance und ihrem sonstigen Verhalten vollständig identisch. Voraussetzung ist dabei natürlich, dass man sich zu der Herstellung dieser Farbstoffe reiner Materialien bedient. Aus diesem Grunde lässt sich daher auch das im Handel befindliche, aus ungereinigter δ-Säure hergestellte Deltapurpurin 5 B nicht — wie Weinberg es gethan hat — mit dem aus der β-Naphtylaminsulfosäure (aus Naphtolsulfosäure F) hergestellten Farbstoff vergleichen.

Da das directe Sulfurirungsproduct nur ca. 50 pCt. reiner β-Naphtylamin-δ-sulfosäure enthält, so ist das aus diesem ohne Trennung der Isomeren hergestellte Deltapurpurin 5 B naturgemäss ein Gemenge aus 3 Farbstoffen, nämlich aus: Tolidin-disazo-β-naphtylamin-β-sulfosäure, Tolidin-disazo-β-naphtylamin-δ-sulfosäure und dem gemischten Azofarbstoff, welcher durch Einwirkung von Tetrazoditolylchlorid auf 1 Molekül β-Naphtylamin-β-sulfosäure und 1 Molekül β-Naphtylamin-δ-sulfosäure gebildet wird.

Dem entsprechend zeigt dasselbe auch eine andere Nuance und ein anderes Verhalten als der Farbstoff aus Tetrazoditolylchlorid und reiner β-Naphtylamin-δ-sulfosäure. Es gelingt jedoch mit Leichtigkeit den letzteren aus dem Deltapurpurin 5 B bereits durch fractionirte Fällung mit Kochsalz zu isoliren, oder noch leichter, indem man eine kochende Lösung dieses Farbstoffs mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia versetzt, und kochend heiss durch ein Heisswasserfilter abfiltrirt. Dabei bleibt das Magnesiasalz der Tolidin-disazo-β-naphtylamin-δ-sulfosäure als Rückstand, während die isomeren Farbstoffe in Lösung bleiben.

Der so isolirte Farbstoff zeigt nun, eventuell nach dem Umsetzen mit Soda, alle Eigenschaften des aus reiner δ-Säure hergestellten Präparates, namentlich auch das von Weinberg erwähnte Verhalten gegen Essigsäure.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass auch die aus der Naphtolsulfosäure F hergestellte Naphtylaminsulfosäure vollständig frei von Naphtolsulfosäure F sein muss, wenn sie mit Tetrazoditolyl einen Farbstoff liefern soll, welcher vollständig mit dem aus reiner δ-Säure übereinstimmt.

Um die Identität der beiden Amidosulfosäuren noch genauer zu konstatiren, habe ich die β-Naphtol-δ-sulfosäure mit der Naphtolsulfosäure F verglichen und festgestellt, dass die Identität beider Verbindungen unzweifelhaft besteht.

Ich will von neuen Beobachtungen hierüber nur anführen, dass aus beiden Säuren mit Diazobenzolchlorid derselbe schwerlösliche, gut krystallisirende Farbstoff von rothgelber Nuance entsteht. Durch Schmelzen mit Natronhydrat bildet sich in beiden Fällen das bekannte, bei 186° schmelzende Dioxynaphtalin und hieraus die bei 129° schmelzende Acetylverbindung.

Aus allen diesen Beobachtungen geht mit Sicherheit hervor, dass die β-Naphtylamin-δ-sulfosäure aus β-Naphtylamin mit der aus Naphtolsulfosäure F durch Erhitzen mit Ammoniak sich bildenden β-Naphtylaminsulfosäure identisch ist.

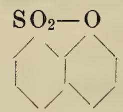
In Betreff der Arbeit von M. Lange über die Sulfurirung des α-Acetnaphtalids will ich zunächst constatiren, dass nach dem beschriebenen Verfahren thatsächlich als Hauptproduct neben etwas Naphthionsäure eine von der letzteren verschiedene isomere Naphtylaminsulfosäure erhalten wird. Diese Verbindung, welche Lange ganz richtig als α-Naphtylamin-α-sulfosäure bezeichnet, ist aber keine neue Säure, sondern die älteste aller Naphtylaminsulfosäuren; sie ist nämlich identisch mit der bereits im Jahre 1849 von Laurent durch Reduction von α-Nitronaphtalinsulfosäure erhaltenen Verbindung.

Ich will unter Anderem nur anführen, dass die aus beiden Säuren hergestellten Naphtolsulfosäuren vollständig in ihrem Verhalten mit einander übereinstimmen und demgemäss auch beim Schmelzen mit Aetznatron in dasselbe Dioxynaphtalin, nämlich in das bei 250° schmelzende α_1-α_3-Dioxynaphtalin[1]) übergehen.

Bei dieser Gelegenheit will ich weiter constatiren, dass bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf salzsaures α-Naphtylamin ebenfalls ein Gemenge von Naphthionsäure mit der Laurent-schen Säure entsteht. Die Naphthionsäure lässt sich durch Umwand-

[1]) Vergl. Bernthsen und Semper, diese Berichte XX, 937. Daselbst ist gezeigt, dass dasselbe Dioxynaphtalin auch durch Verschmelzen der von Armstrong entdeckten sogenannten γ-Naphtalindisulfosäure mit Alkali gebildet wird. Daher ist die in der Patentanmeldung E. 1897 von Ewer und Pick als neu bezeichnete Naphtolsulfosäure nichts anderes als die längst bekannte von Cleve hergestellte α-Naphtol-α-sulfosäure.

lung in die entsprechende α-Naphtolsulfosäure und Ueberführung der letzteren in Dinitro-α-naphtol leicht erkennen und quantitativ bestimmen. Geht man jedoch nach Cleve von der a-Naphtalinsulfosäure aus, nitrirt diese Säure und reducirt das Reactionsproduct, so entsteht, wie C. Mensching[1]) entdeckt hat, ein Gemenge zweier Naphtylamin-α-sulfosäuren, welche sich durch ihre Natronsalze trennen lassen. Beide Säuren liefern beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck α-Naphtylamin und sind daher a-Naphtylamin-α-sulfosäuren. Die das leichter lösliche Natronsalz bildende Verbindung ist identisch mit der Laurent'schen Naphtylaminsulfosäure. Dagegen ist die isomere Säure eine neue α-Naphtylamin-α-sulfosäure, und zwar die α_1-α_4-Verbindung. Die daraus hergestellte Naphtolsulfosäure ist dadurch in sehr charakteristischer Weise ausgezeichnet, dass sie leicht in ein bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt siedendes Anhydrid:



übergeht, welches aus Benzol in langen, farblosen, bei 154⁰ schmelzenden Prismen krystallisirt.

Eine Verbrennung desselben mit chromsaurem Blei ergab folgende Resultate:

0.3352 g Substanz gaben 0.713 g Kohlensäure und 0.094 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	58.2	57.9 pCt.
H	2.9	3.1 »

Berlin, den 18. November 1887.

---

645. H. v. Pechmann: Ueber das Diacetyl und seine Homologen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. November.)

Im Anschluss an die beiden kürzlich erschienenen Mittheilungen[2]) über die Spaltung von Isonitrosoverbindungen durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Bisulfit und verdünnten Säuren erlaube ich mir heute über die nach demselben Verfahren ausgeführte Spaltung von Nitrosoketonen der Fettreihe zu berichten.

---

[1]) D. R.-P. 40571 der Schöllkopf Aniline and Chemical Company in Buffalo.

[2]) Diese Berichte XX, 2539, 2904.

Die von V. Meyer und seinen Schülern aus alkylsubstituirten Acetessigäthern dargestellten Homologen des Nitrosoacetons werden fast ebenso leicht wie letzteres von Bisulfitlösung angegriffen. Zersetzt man die dabei entstehenden Imidosulfonsäuren, am einfachsten unmittelbar die Auflösung des Nitrosokörpers in Bisulfit, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, so entstehen neben Schwefelsäure und Ammoniak α-Diketone, die »Benzile« der Fettreihe. Nitrosomethylaceton liefert auf diesem Wege Diacetyl nach den Gleichungen:

$$\begin{matrix} CH_3 . CO \\ CH_3 . C = NOH \end{matrix} + H_2SO_3 = \begin{matrix} CH_3 . CO \\ CH_3 . C = NSO_3H \end{matrix} + H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_3 . CO \\ CH_3 . C = NSO_3H \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3 . CO \\ CH_3 . CO \end{matrix} + NH_4HSO_4.$$

Von den Homologen des Nitrosomethylacetons gelangt man zu den Homologen des Diacetyls. Zur Charakterisirung der so gewonnenen Doppelketone theile ich über ihren einfachsten Repräsentanten, das Diacetyl, Folgendes mit.

Diacetyl $CH_3 . CO . CO . CH_3$.

Zur Darstellung dieses Körpers wird 1 Theil reines Nitrosomethylaceton in einem Kolben mit 8 Theilen 40procentiger Natriumbisulfitlösung übergossen. Nach ½ tägigem Stehen wird die klare Lösung mit 10 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt und nach Verbindung mit einem Kühler aus dem Sandbade der Destillation unterworfen. Man operirt so lange, als im Destillationsgefäss gelbe Dämpfe auftreten, übersättigt das Uebergegangene zur Entfernung der schwefligen Säure mit kohlensaurem Kalk und destillirt noch einmal. Das Destillat wird dann mit einer angemessenen Menge Kochsalz versetzt und ein drittes Mal der Destillation unterworfen. Aus der so gewonnenen, aus zwei Schichten bestehenden Flüssigkeit, welche am besten unmittelbar in einem Scheidetrichter aufgefangen wird, lässt sich das aufschwimmende gelbe Oel leicht isoliren. Es wird mit Chlorcalcium einige Stunden zusammengestellt und rectificirt, wobei es bis zum letzten Tropfen zwischen 87 und 88° übergeht. Ausbeute 70 pCt. der Theorie. Die Verbrennung dieses Productes führte zu folgenden Zahlen:

	Ber. für $C_4H_6O_2$	Gefunden
C	55.8	55.5 pCt.
H	7.0	7.1 »

Eine Bestimmung der Dampfdichte im Xyloldampfe nach Victor Meyer ergab:

	Berechnet	Gefunden
Dichte H = 1	43	41

Diese Daten, die Entstehung des neuen Körpers und mehr noch seine unten angedeuteten Reactionen berechtigen, ihn als Diacetyl anzusprechen.

Das Diacetyl unterscheidet sich hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften so sehr von seinem niedersten Homologen, dem Glyoxal, dass man kein Bedenken tragen kann, letzterem eine höhere Molekulargrösse, als die Formel ausdrückt, zu ertheilen und es als ein polymeres Diformyl aufzufassen. Dagegen nähert sich das Diacetyl seinen bis jetzt bekannten höheren Homologen, dem Dibutyryl (Freund) und dem Diisovaleryl (Brühl). Es bildet ein gelbgrünes, bei 87—88° unzersetzt siedendes Liquidum, dessen Dämpfe die Farbe des Chlors besitzen; ein characteristisches Absorptionsspectrum giebt es nicht. Sein Geruch erinnert an rohes Aceton. In einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz bleibt es flüssig. Mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es mischbar; von 4 Theilen Wasser von 15° wird es zu einer gelben Flüssigkeit gelöst.

Die neue Verbindung wird von Alkalien, in der Wärme auch von kohlensauren Alkalien mit Leichtigkeit unter Braunfärbung verändert. Mit Ammoniak verbindet sie sich momentan unter Erwärmung zu einen farblosen, leicht löslichen aber krystallisirenden Substanz. Versetzt man eine verdünnte wässerige Lösung mit salpetersaurem Silber und überschüssigem Ammoniak, so scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Flocken aus. Anilin liefert ein krystallisirendes Product. Phenylhydrazin giebt zwei verschiedene, bei 133° und 242° schmelzende Hydrazide. Mit Orthodiaminen entstehen flüssige Chinoxaline. Mit sauren Alkalibisulfiten verbindet sie sich mit Leichtigkeit. Durch Reduction in saurer Lösung wird sie glatt in ein »Benzoïn« verwandelt, welches Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur momentan reducirt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Hrn. Dr. M. Philip, welcher diese Versuche mit Hingebung und Sachkenntniss ausgeführt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

Berichtigungen:

Jahrg. XX, No. 15, S. 2910, Z. 16 v. o. lies: »der nach dem Verfahren von Martius aus 1 Molekül Tetrazoditolyl, einem Molekül $\beta_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure und einem Molekül $\beta_1 \beta_4$-Säure entsteht« statt »der nach dem Verfahren von Martius entsteht«.

» » » 15, » 2910, » 12 v. u. lies: »angegriffen wird« statt »in Lösung geht«.

» » » 15, » 2949, » 2 v. u. lies: »$\overset{\vee}{NH}$« statt »$\overset{\wedge}{NH}$«.

» » » 15, » 2952, » 1 v. o.: Die Klammern sind fortzulassen.

» » » 15, » 2953, » 17 v. u. lies: »$C_6H_4<^{OH}_{CN}$ oder wahrscheinlicher $C_6H_4<^{O}_{C}>NH$« statt »$C_6H_4<^{OH}_{CN}$«.

» » » 15, » 2956, » 11 v. u. lies: »$C_6H_4<^{C(:N.OH)-CH_3}_{CN}$« statt »$C_6H_4<^{C(=NOH)-CH_3}_{N}$«.

» » » 15, » 2963, » 2 v. u. lies: »$C_8H_{14}\begin{cases}COOH\\SO_3H\end{cases} = SO_3 + H_2O + C_9H_{14}O$« statt »$C_8H_{14}\begin{cases}COOH\\SO_3H\end{cases} = CO_2 + SO_3 + H_2O + C_9H_{14}O$«.

» » » 15, » 2969, » 13 v. o. lies: »$S(C_2H_5)_2(C_2H_3)J + JC_2H_5 = JC_2H_3 + S(C_2H_5)_3J$« statt »$S(C_2H_5)_2(C_2H_3)J + JC_2H_5C_2H_3JS(C_2H_5)_3J$«.

» » » 15, » 2971, » 13 v. o. lies: »dies Mittel« statt »die Mittel«.

Nächste Sitzung: Montag, 28. November 1887, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 28. November 1887.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende beklagt, der Versammlung einen neuen schmerzlichen Verlust mittheilen zu müssen. Am 13. November ist uns

Hr. ADOLPH SCHLIEPER

in Elberfeld,

Mitglied der Deutschen chemischen Gesellschaft seit ihrer Gründung, durch den Tod entrissen worden.

Adolph Schlieper ist am 30. Juli 1825 in Elberfeld geboren. Seine Ausbildung hat er auf der Realschule seiner Vaterstadt erhalten; er hat dieselbe bis zum Jahre 1842 besucht. Die Bedürfnisse des väterlichen Geschäftes, damals Gebr. Bockmühl, Schlieper und Hecker, heute Schlieper und Baum, lenkten die Aufmerksamkeit des jungen Mannes naturgemäss dem Studium der Chemie zu. Er besuchte zunächst die Universität Berlin, wo Mitscherlich und Heinrich Rose sowie Rammelsberg seine Lehrer waren.

Im Jahre 1844 siedelte er nach Giessen über, um in Liebig's Laboratorium einzutreten. Dort lernte ich Adolph Schlieper kennen, und ich erinnere mich noch heute, nach mehr als vierzig Jahren, wie sich der junge strebsame Mann schon nach kurzer Frist nicht nur die besondere Zuneigung Liebig's erworben hatte, sondern auch in dem Kreise seiner Studiengenossen allgemein beliebt geworden war. Schlieper war ein vorzüglicher Experimentator, und wenn er eine Untersuchung in die Hand nahm, kam fast immer etwas Interessantes dabei heraus. Aus der Zeit seines Aufenthaltes in Giessen stammt eine ganze Reihe von Arbeiten. Seine erste Abhandlung führt den Titel: »Ueber Alloxan, Alloxansäure und einige neue Zersetzungsproducte der Harnsäure«. Seine Versuche lehrten eine neue vortheilhafte Methode der Darstellung des Alloxans kennen, welche ihn in den Stand setzte, eine grosse Reihe von alloxansauren Salzen zu untersuchen; er fand bei dieser Gelegenheit auch eine nicht unerhebliche Anzahl neuer Abkömmlinge der Harnsäure, welche er unter den Namen Leukotursäure, Hidurilsäure, Allitursäure, Hydantoinsäure und Lantanursäure beschrieb. Die Harnsäure ist später

noch mehrfach Gegenstand seiner Forschungen gewesen. Ein besonderer Aufsatz beschreibt das Verhalten dieser Säure unter dem Einflusse des rothen Blutlaugensalzes in alkalischer Lösung; endlich hat er auch gemeinschaftlich mit A. Baeyer Versuche über die Harnsäuregruppe veröffentlicht. Weitere Untersuchungen Schlieper's beschäftigten sich mit dem gelben und rothen Pigment des Safflors sowie mit dem Oxydationsproducte der Cholsäure mittelst Salpetersäure. Auch über den Leim hat er mehrfach gearbeitet, und von Interesse war es, dass Schlieper einen deutlichen, wenn auch geringen Schwefelgehalt in diesem Körper nachwies, und dass er bei der Oxydation desselben mittelst Chromsäure auf das Valeronitril stiess, ein Ergebniss, welches in jener nur rest mit ganz wenigen Nitrilen bekannten Periode beachtenswerth erscheinen musste. Noch verdient unter den Arbeiten, welche in Giessen ausgeführt wurden, eine kurze Notiz über die Galle der Boa anaconda sowie endlich eine kleine Abhandlung über das Product der Einwirkung der Cyansäure auf den Amylalkohol verzeichnet zu werden, welches nach der Auffassung der damaligen Zeit als cyanursaures Amyloxyd beschrieben wurde, während wir ihm heute den Namen Amylallophanat beilegen.

Schlieper hatte sich, wie bereits angedeutet, dem Studium der Chemie gewidmet mit der Absicht, die erworbenen Kenntnisse in der Industrie zu verwerthen. Während er in Giessen studirte, war er aber so ausschliesslich und so erfolgreich mit rein wissenschaftlichen Aufgaben beschäftigt gewesen, dass wir Alle glaubten, er habe seinen Lebensplan geändert und wolle die Docentenlaufbahn einschlagen. Dies war jedoch keineswegs der Fall. Nachdem er in dem Jahre 1846—1847 im hiesigen II. Garderegiment seiner Militairpflicht Genüge gethan, kehrte er alsbald zur Technik zurück. Er arbeitete zunächst einige Zeit in der väterlichen Kattundruckerei, ging indessen schon im Jahre 1848, um seinen Gesichtskreis zu erweitern, nach den Vereinigten Staaten Nordamerikas, wo er sofort in den Werkstätten der Lowell Carpet Manufacturing Company einen seinen Wünschen entsprechenden Wirkungskreis fand. Seine schönen Erfolge in der gedachten Stellung bewahrheiteten auf's Neue die Erfahrung, welche Liebig nicht müde ward, seinen aus industriellen Kreisen kommenden Schülern einzuschärfen, die Erfahrung nämlich, dass die beste Vorbereitung für eine technische Laufbahn eingehende Beschäftigung mit rein wissenschaftlichen Fragen sei. Während seines Aufenthaltes in Amerika erkannte Schlieper in dem Wasserglase ein vortreffliches Mittel zur Entfettung der Wolle. Er liess sich diesen Entfettungsprocess patentiren und hat, wie ich erfahre, mit diesem Patent nicht unerhebliche materielle Vortheile erzielt. Obwohl mit vollem Eifer seinen fabrikatorischen Aufgaben lebend, hat Schlieper in Amerika doch noch Zeit gefunden, sich auch mit wissenschaftlichen Fragen zu beschäf-

tigen. Verschiedene kleinere mineralogische Arbeiten, eine Analyse des Kieselmangans von Cummington sowie eines Labradors von den Sandwichinseln, endlich eine Untersuchung der Oxydationsproducte der Fettsäure mit Salpetersäure sind die Früchte seiner wissenschaftlichen Thätigkeit in Amerika.

Im Jahre 1851 kehrte Adolph Schlieper nach Deutschland zurück, um sich von jetzt ab ganz und gar den Interessen der von seinem Vater mitbegründeten Kattundruckerei zu widmen, welche nunmehr unter seiner thatkräftigen Mitwirkung in kurzer Frist zu einem Weltgeschäfte ersten Ranges aufblühte. Die industriellen Ansprüche, welchen an den Leiter einer so umfassenden Fabrik herantraten, schlossen Beschäftigung mit rein wissenschaftlichen Fragen nahezu aus. Gleichwohl hat er noch im Jahre 1861 gemeinschaftlich mit Gustav Schlieper einige Versuche über die Oxydation der Indigblauschwefelsäure veröffentlicht.

Mit der Entwickelung der Theerfarbenindustrie, zumal mit der künstlichen Herstellung des Alizarins, war mittlerweile ein gewaltiger Umschwung auch in dem Zeugdruck eingetreten. Eine grosse Anzahl der alten Methoden musste verlassen und neue eingeführt werden. In diesem Uebergangsstadium fand begreiflich die seltene chemische Durchbildung des Mannes die umfassendste Verwerthung. Unter den neuen Färbeprocessen, mit welchen Schlieper die Industrie bereichert hat, verdient eine Methode genannt zu werden, welche gestattet, Alizarin im breiten Stück in 3—4 Minuten aufzufärben, insbesondere aber ein neues Indigodruckverfahren, bei welchem das mit Glucose präparirte Gewebe mit einer Mischung von Farbstoff und Natron bedruckt wird, ein Verfahren also, welches als eine locale Küpe bezeichnet werden könnte.

Was der Dahingeschiedene seiner Familie und seinen Freunden gewesen, entzieht sich unserer Betrachtung an dieser Stelle. Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, dass er seinen zahlreichen Arbeitern nicht nur Brodgeber war, sondern dass er ihnen auch stets mit Rath und That zur Seite stand, wenn sie sich, was oft genug der Fall war, vertrauensvoll an ihn wandten. Die Stadt Elberfeld verliert in ihm einen thätigen Mitarbeiter in vielen städtischen Angelegenheiten; als solcher wirkte er Jahre lang in dem Verwaltungsrathe der städtischen Gasanstalt. Besondere Verdienste aber hat sich Adolph Schlieper, ein echter Freund der Schule, um die Unterrichtsanstalten seiner Vaterstadt erworben.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Dahingeschiedenen zu ehren.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Gudemann, Edw., Berlin;
Dittrich, Max, Heidelberg;
Eger, Emil, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Baschin, Otto, Swinemünderstr. 1, Berlin (durch W. Will und H. Leymann);

Ruffi, Dr. Hans, Leopoldshöhe [Baden] (durch J. Weinmann und H. Müller);

Bokorny, Dr. Thomas, Botan. Institut Erlangen (durch E. Bamberger und O. Loew);

Hitchcoek, Albert, Assist. a. chem. Lab. der State University of Jowa City (durch L. W. Andrews und F. P. Venable);

Prager, R., Rosenthal, J., } Georgenstr. 35, Berlin (durch F. Tiemann und J. Biedermann);

Heyl, Dr., Charlottenstr. 68, Berlin (durch F. v. Dechend und J. Zimmermann);

Rupe, Hans, Schieffelin, Wm. Jay, Mecke, Dr. Paul, } Arcisstrasse 1, München (durch H. Cornelius und E. Buchner);

Hensel, F., Sternstr. 59, Reitter, Hans, Schumannstr. 7, Earp, J. S., Coblenzerstr. 32, Kreutz, Adolf, Coblenzerstr. 58, Reusch, Ed., Hilden, } Bonn a. Rh. (durch Aug. Kekulé u. R. Anschütz);

Dreyfus, S., Nord Road, Clayton near Manchester, Hart, William Beaumont, Grausmow Avenue, Fairfield near Manchester, } durch H. Bull und Ph. Brunner.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

574. Muck, F. Elementarbuch der Steinkohlenchemie für Praktiker. II. Auflage. Essen 1887.

575. —. Einfachere gewichtsanalytische Uebungsaufgaben in besonderer Anordnung nebst Einleitung als Vorwort: Einiges über den Unterricht in chemischen Laboratorien. Breslau 1887.

82. Technisch-chemisches Jahrbuch 1886—1887. Herausgegeben von Rud. Biedermann. 9. Jahrg. Berlin 1888.

82. Chemiker-Kalender 1888 von Rud. Biedermann. 9. Jahrgang. Berlin 1888.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

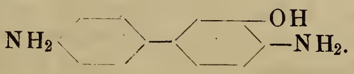
Der Schriftführer: I. V. W. Will.

Mittheilungen.

646. Arthur Weinberg: Ueber Oxydiphenylbasen.

(Eingegangen am 18. November.)

Die Paradiamine, welche durch Reduction von Azokörpern erhalten werden, haben in letzter Zeit in der Farbenindustrie ausgedehnte Verwendung gefunden. Es erschien daher von Interesse zu untersuchen, ob diejenigen Azokörper, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole entstehen, bei der Reduction in Oxydiphenylbasen übergeführt werden können. Der einfachste Repräsentant derartiger Basen ist das Diamidooxydiphenyl. Da im Benzol-azophenol die Hydroxylgruppe die Parastellung zur Azogruppe einnimmt, so gelingt die Umlagerung desselben zu einer Diphenylbase nicht. Die Entstehung des Diamidooxydiphenyls war daher nur dann zu erwarten, wenn bei dem Eingriff des Diazobenzols in das Phenol die Parastellung zur Hydroxylgruppe durch eine Gruppe zuvor substituirt war, die sich nachträglich wieder entfernen liess. Als ein Substituent von den verlangten Eigenschaften hat sich die Sulfogruppe erwiesen. Diazobenzol wurde mit Paraphenolsulfosäure verbunden und der entstandene Oxyazokörper reducirt. In glatter Weise wurde hierbei die Diamidooxydiphenylsulfosäure gebildet. Diese Reaction ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie zeigt, dass zwei durchaus verschiedene Reste (der Rest der Amidophenolsulfosäure und der Rest des Anilins) sich zur Diphenylbindung vereinigen können. Erhitzt man die Diamidooxydiphenylsulfosäure mit Wasser unter Druck, so verwandelt sie sich quantitativ in das Sulfat des Diamidooxydiphenyls. Obwohl über die Constitution dieses Körpers infolge seiner Bildungsweise kaum ein Zweifel obwalten konnte, wurde seine Darstellung noch auf einem etwas abweichenden Wege ausgeführt. In der Benzol-azo-phenolsulfosäure wurde der Wasserstoff des Hydroxyls durch Aethyl ersetzt. Die Benzol-azo-phenetolsulfosäure ergab bei der Reduction Diamidoäthoxydiphenylsulfosäure. Wird diese mit Wasser auf circa 180⁰ erhitzt, so erhält man zunächst das Sulfat des Diamidoäthoxydiphenyls, welches beim Erhitzen mit Säuren ein mit dem oben erwähnten identisches Diamidooxydiphenyl liefert. Letzteres besitzt mithin wahrscheinlich folgende Constitution:

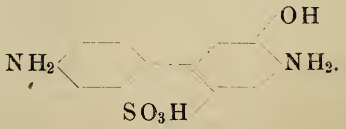


Von demselben leiten sich eine Reihe homologer Basen ab, die aus den Homologen der Benzol-azo-phenolsulfosäure gewonnen worden sind.

Geht man bei den beschriebenen Reactionen von dem Farbstoff aus, der aus α-Diazonaphtalin und Paraphenolsulfosäure erhalten wird, so gelangt man zu einer Sulfosäure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10} . (NH_2)_2 . OC_2H_5 . SO_3H$, welche sich als ein Derivat des α-Phenylnaphtyls ergeben hat. Dieselbe sowohl, wie die daraus zu erhaltende unsulfirte Base ist isomer mit Körpern, welche aus den β-Naphtolazoderivaten erhalten werden können.

In den vom β-Naphtol sich ableitenden Azokörpern ist die Parastellung zur Azogruppe unbesetzt; es war daher zu erwarten, dass aus denselben Paradiamine durch Reduction entstehen. Versuche, durch Einwirkung von reducirenden Agentien auf Benzol-azo-β-Naphtol zu einem Diamidooxynaphtylphenyl zu gelangen, gaben keine befriedigenden Resultate. Wenn auch dabei ausser Amidonaphtol und Anilin noch andere Basen entstehen, so war doch deren Isolirung nicht leicht durchzuführen. Es wurde deshalb ein anderes Verfahren gewählt. In das Benzol-azo-β-Naphtol wurde mittelst Bromäthyl und Kali eine Aethylgruppe eingeführt. Der so erhaltene Körper lieferte bei der Reduction Diamidoäthoxynaphtylphenyl, aus welchem beim Erhitzen mit Säuren das gesuchte Diamidooxynaphthylphenyl entsteht. Abgesehen von dem speciellen Interesse, welches dieses Ergebniss für die vorliegende Untersuchung hat, ist es auch für die noch immer schwebende Frage nach der Constitution der β-Naphtolazoderivate von Bedeutung. Die Bildung eines Oxyäthers aus dem äthylirten Benzol-azo-β-Naphtol beweist, dass auch im letzteren die Aethoxygruppe vorhanden ist. Diese Thatsache spricht entschieden für die Gegenwart einer Hydroxylgruppe in den β-Naphtolazoderivaten und gegen die von Liebermann[1]) und von Zinke[2]) aufgestellten Constitutionsformeln.

Diamidooxydiphenylsulfosäure.



Die p-Phenolsulfosäure verbindet sich mit Diazoverbindungen in durchaus befriedigender Weise, wenn man in sehr concentrirter Lösung bei nicht zu niederer Temperatur (15^0) mit einem Ueberschusse von Phenolsulfosäure arbeitet. Das Benzol-azo-p-phenolsulfosaure Natron ist ein in grossen Blättern krystallisirender gelber Farbstoff von geringer Färbekraft. Er löst sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in Alkalien.

[1]) Diese Berichte XVI, 2863.

[2]) Diese Berichte XVII, 3032.

300 g dieses Farbstoffs werden mit 500 g Wasser angerührt und eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure unter beständigem Rühren mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur der Flüssigkeit 30° nicht übersteigt. Nach etwa 12 stündigem Stehen ist die Reaction beendet. Man entfernt das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat stark ein, wobei das Chlorhydrat der Diamidooxydiphenylsulfosäure in grossen wasserhellen Krystallen erhalten wird.

0.4211 g getrockneter Substanz gaben 0.1964 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{12}H_{12}N_2SO_4 . HCl$		Gefunden
Cl	11.21	11.54 pCt.

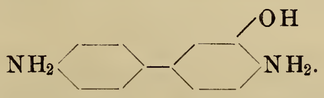
Es verhält sich also die Diamidooxydiphenylsulfosäure wie eine einsäurige Base. Zum Beweis der Gegenwart zweier Amidogruppen musste daher eine andere Bestimmungsmethode verwendet werden. Es wurde zu diesem Zweck ermittelt, wieviel einer $^1/_{10}$ Normallösung von salpetrigsaurem Natron zu der kalten angesäuerten Lösung zugesetzt werden muss, bis freie salpetrige Säure nachweisbar ist. Da 1 ccm dieser Lösung 0.0014 g Sticktoff entspricht und wenige Tropfen genügen, um eine deutliche Reaction mit Jodkaliumstärke zu erzeugen, so giebt diese Methode sehr befriedigende Resultate.

2.1980 g des trocknen salzsauren Salzes verbrauchten 135 cm Lösung gleich 0.216 g Amidogruppe.

Ber. für $C_{12}H_9SO_4Cl . (NH_2)_2$		Gefunden
NH_2	10.11	9.82 pCt.

Die freie Sulfosäure entsteht aus dem Chlorhydrat durch vorsichtige Neutralisation oder beim Versetzen mit Natriumacetat. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln. Mit Basen bildet sie durchweg sehr leicht lösliche Salze.

Diamidooxydiphenyl.



Wird das Chlorhydrat der Diamidooxydiphenylsulfosäure mit Wasser unter Druck auf 180° erhitzt, so entsteht das Sulfat des Diamidooxydiphenyls. Dasselbe ist in Wasser nahezu unlöslich, löst sich jedoch in verdünnter Salzsäure beim Erwärmen ziemlich leicht auf.

0.4318 g des bei 110° getrockneten Sulfats gaben 0.3330 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{12}H_8O . (NH_2)_2H_2SO_4$		Gefunden
H_2SO_4	32.89	32.55 pCt.

Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser. Platinchlorid erzeugt in der Lösung desselben einen gelblichen Niederschlag des

in Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlöslichen Platindoppelsalzes.

0.6620 g des Platindoppelsalzes gaben 0.6620 g Platin.

Ber. für $C_{12}H_8O . (NH_2 . HCl)_2 + PtCl_4 + 5H_2O$		Gefunden
Pt.	28.06	27.95 pCt.

Die freie Base wird aus ihren Salzen durch Soda gefällt. Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 185°.

Eine Analyse desselben ergab:

0.1634 g Substanz gaben 0.0914 g Wasser und 0.4292 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O$		Gefunden
C	72.00	71.64 pCt.
H	6.00	6.24 »

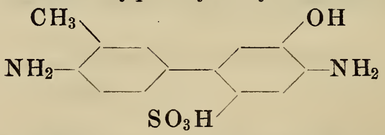
Die Base ist schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Sie löst sich leicht in verdünnter Kali- oder Natronlauge. Die alkalischen Lösungen oxydiren sich rasch an der Luft. Salpetrige Säure verwandelt die Base in eine in Wasser sehr leicht lösliche Tetrazoverbindung.

1.9001 g verbrauchten 1.83 ccm einer $^1/_{10}$ Normalnitritlösung.

Ber. für $C_{12}H_8O . (NH_2)_2$		Gefunden
NH_2	16.00	15.40 pCt.

Diese Tetrazoverbindung zeigt wesentlich abweichende Reactionen vom Tetrazodiphenyl, ist jedoch wie dieses im Stande, sich mit zwei Aequivalenten eines Phenols zu verbinden.

Diamidooxyphenyltolylsulfosäure,



Der aus *o*-Toluidin und *p*-Phenolsulfosäure erhaltene Farbstoff wurde in gleicher Weise wie der Anilinfarbstoff reducirt. Die entzinnte Flüssigkeit lässt beim Eindampfen Krystalle des Chlorhydrats der Diamidooxyphenyltolylsulfosäure fallen.

0.3597 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0.1502 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{13}H_{10}SO_4(NH_2)_2HCl$		Gefunden
Cl	10.74	10.68 pCt.

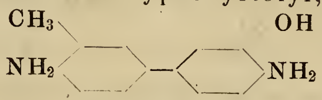
Essigsaures Natron erzeugt in der wässerigen Lösung des Chlorhydrats eine sofortige Ausscheidung der freien Sulfosäure in Form von farblosen, nadelförmigen Krystallen. Beim Erhitzen zersetzt sich die freie Säure, ohne einen deutlichen Schmelzpunkt zu zeigen. Sie

ist in Wasser ziemlich schwer, in Säuren und Alkalien sehr leicht löslich. Mit salpetriger Säure bildet sie eine Tetrazoverbindung, die in Wasser leicht löslich ist.

1.6980 g Sulfosäure verbrauchten 119 ccm $^1/_{10}$ Normalnitritlösung.

Ber. für $C_{13}H_{10}SO_4 . (NH_2)_2$		Gefunden
NH_2	10.78	11.21 pCt.

Diamidooxyphenyltolyl,



Durch Erhitzen der Diamidooxyphenyltolylsulfosäure mit Wasser auf 180° erhält man sofort farblose Krystalle des schwefelsauren Diamidooxyphenyltolyls. Dasselbe ist in Wasser nahezu unlöslich, leichter löslich in verdünnten Säuren.

0.7990 g Substanz gaben 0.5821 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{13}H_{10}O(NH_2)_2H_2SO_4$		Gefunden
H_2SO_4	31.41	30.65 pCt.

Die freie Base krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 177°. Sie ist in Aether und Benzol schwer löslich. Leicht löst sie sich in verdünnter Kalilauge auf und fällt auf Zusatz von Essigsäure unverändert aus. Das Tetrazoderivat der Base gleicht dem Tetrazooxydiphenyl vollständig.

In der Benzolazo-*p*-phenolsulfosäure lässt sich der Wasserstoff der Hydroxylgruppe leicht durch Kohlenwasserstoffreste substituiren. Im Nachstehenden sind speciell die Aethyläther behandelt. Es würde wenig Interesse bieten, die gleichfalls dargestellten homologen Aether einzeln aufzuführen. Zur Aetherificirung kleiner Mengen wird benzolazophenolsulfosaures Natron in Alkohol und der äquivalenten Menge Kalihydrat gelöst und mit Bromäthyl am Rückflusskühler unter Quecksilberverschluss mehrere Stunden gekocht. Man lässt erkalten und filtrirt den ausgeschiedenen Aether ab. Derselbe wird durch Umkrystallisiren aus Wasser, dem man etwas Natronlauge zusetzt, völlig rein erhalten.

Diamidoäthoxydiphenylsulfosäure.

Das benzolazophenetolsulfosaure Natron wird in Wasser vertheilt und so lange Zinnchlorür zugegeben, bis alles in Lösung gegangen ist. Nimmt man die Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge vor, so geht der Oxyazoäther farblos unter Bildung einer Hydrazoverbindung in Lösung. Nach dem Entfernen des Zinns, bezw. nach dem Ansäuern der Lösung der Hydrazoverbindung, wird die gebildete Di-

amidoäthoxydiphenylsulfosäure mit essigsaurem Natron gefällt. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Mit Säuren sowohl, als mit Basen vereinigt sie sich zu Salzen. Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln, welche 2 aq enthalten.

1.0292 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0989 g Wasser. 0.7714 g gaben 0.2850 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{12}H_{16}N_2SO_4 . HCl + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	9.47	9.61 pCt.
Cl	9.33	9.07 »

Das Natron-, sowie das Barytsalz der Säure ist leicht löslich in Wasser.

Die Bestimmung mit Nitritlösung ergab die Gegenwart zweier Amidogruppen.

Diamidoäthoxydiphenyl.

Zur Darstellung dieser Base erhitzt man gleiche Theile Diamidoäthoxydiphenylsulfosäure und Wasser in einem geschlossenen Gefässe 8—10 Stunden auf 170°. Nach dem Erkalten findet sich eine Masse schwer löslicher farbloser Prismen, welche das Sulfat der Base darstellen.

0.6464 g Sulfat auf dem Wasserbade getrocknet gaben 0.4580 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O . (NH_2)_2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	30.06	29.79 pCt.

Das Sulfat ist leicht löslich in Salzsäure unter Bildung eines sauren Salzes. Durch Alkalien wird aus der Lösung die freie Base abgeschieden. Sie ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt daraus in glänzenden, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 134—135°. Sie löst sich leicht in heissem Alkohol, nur wenig in Aether und Benzol. In Kalilauge löst sie sich nicht. Beim Erhitzen derselben mit Salzsäure im Rohr wird die Aethylgruppe abgespalten und man erhält das Diamidooxydiphenyl vom Schmelzpunkt 185°.

Diamidoäthoxyphenyltolylsulfosäure.

Die *o*-Toluol-azo-*p*-phenolsulfosäure wurde äthylirt und der Aether mit Zinnchlorür reducirt. Aus der entzinnten Lösung fällt essigsaures Natron die freie Sulfosäure als krystallinischen Niederschlag aus. Sie ist schwer löslich in Wasser. Das salzsaure Salz krystallisirt in grossen prismatischen Krystallen mit 4 Molekülen Krystallwasser.

1.4536 g Substanz verloren beim Trocknen 0.2481 g Wasser,
0.5707 g trockne Substanz gaben 0.2280 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{15}H_{19}N_2SO_4Cl + 4H_2O$	Gefunden
H_2O	16.70	17.00 pCt.
Cl	9.91	9.89 »

Das Barytsalz krystallisirt aus concentrirter, wässriger Lösung in concentrisch gruppirten Nadeln, die 8 aq enthalten.

0.5887 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0931 g Wasser und gaben 0.1481 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_{15}H_{17}N_2SO_4)_2Ba + 8H_2O$		Gefunden
H_2O	15.60	15.98 pCt.
Ba	17.58	17.57 »

Diamidoäthoxyphenyltolyl[1]).

Das Sulfat der Base wird durch Erhitzen der vorstehend beschriebenen Sulfosäure mit Wasser auf 170° gewonnen. Man erhält es in gut ausgebildeten, grossen Krystallen.

0.4017 g trocknes Sulfat gaben 0.2729 g Barymsulfat.

Ber. für $C_{15}H_{18}ON_2 . H_2SO_4$		Gefunden
H_2SO_4	28.82	28.60 pCt.

Die freie Base krystallisirt aus Wasser, worin sie sich schwer löst, in wasserfreien flachen Nadeln vom Schmp. 117.5°. Sie ist in kaltem Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich. Durch Verseifung der Oxäthylgruppe wird daraus das Diamidooxyphenyltolyl vom Schmp. 177° erhalten.

Ueber die grosse Gruppe von Basen, welchen das Phenylnaphtyl zu Grunde liegt, soll demnächst eingehender berichtet werden. Es sei nur als Beispiel die Gewinnung einer Base aus dem Benzol-azo-β-Naphtol beschrieben und bemerkt, dass auch die aus β-Naphtolsulfosäuren und Diazoverbindungen entstehenden Farbstoffe sowohl Aether als auch Diamine liefern.

Diamidoäthoxynaphtylphenyl,

Benzol-azo-β-Naphtol wird mit der äquivalenten Menge Kalihydrat in Alkohol gelöst, Bromäthyl zugegeben und 24 Stunden unter geringem Druck zum Sieden erhitzt. Man lässt erkalten und filtrirt vom Bromkalium, sowie unangegriffenem Farbstoff ab. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt der Benzol-azo-β-Naphtoläthyläther

[1]) Eine mit diesem Körper isomere Base ist von J. R. Geigy aus Benzolazokresoläther erhalten worden. (Patent-Anmeldung G. 4267.)

als dunkelrothes Oel zurück. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig und erstarrt in der Kälte. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Auf Zusatz von Zinnchlorür und Salzsäure zur alkoholischen Lösung des Aethers tritt allmählich Entfärbung ein. Man dampft den Alkohol ab und fällt aus der wässrigen Lösung das salzsaure Salz des gebildeten Diamidoäthoxynaphtylphenyls durch überschüssige Salzsäure aus. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Nadeln.

0.2802 g Chlorhydrat gaben 0.2270 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{18}H_{18}ON_2 . (HCl)_2$		Gefunden
Cl	20.22	20.01 pCt.

Das neutrale Sulfat ist schwer löslich in Wasser. Die freie Base fällt aus den Lösungen der Salze auf Zusatz von Alkalien in weissen Flocken aus: Sie färbt sich in feuchtem Zustande leicht dunkel. Sie schmilzt bei 72°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung besitzt eine grünblaue, die Aether- und Benzollösung eine violette Fluorescenz. Salpetrige Säure bildet eine in Wasser leicht lösliche Tetrazoverbindung, welche die charakteristischen Eigenschaften der Tetrazoderivate der Paradiamine zeigt, z. B. mit Naphtolsulfosäuren combinirt rein blaue Farbstoffe liefert.

1.8882 g Chlorhydrat verbrauchten 105 ccm $^1/_{10}$ Normalnitritlösung.

Ber. für $C_{18}H_{14}O . (NH_2HCl)_2$		Gefunden
NH_2	9.11	8.90 pCt.

Die beschriebenen Oxydiphenylbasen ergeben eine grosse Reihe werthvoller Tetrazofarbstoffe. Letztere sind, ebenso wie die Verfahren zur Darstellung der Diamine selbst, der Firma L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. durch Patentanmeldungen geschützt.

Von Hrn. Dr. J. Rosenheck wurde ich bei Ausführung der vorstehenden Versuche in vorzüglicher Weise unterstützt.

Mainkur, im November 1887; Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans & Co.

647. Rudolph Fittig: Ueber Lactone, Lactonsäuren und verwandte Körper.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Da die Untersuchung, über welche ich schon früher einige Mittheilungen gemacht habe, eine grössere Ausdehnung gewonnen hat, als ich anfänglich beabsichtigte, und sich dadurch der Abschluss und die Publication der umfangreichen Arbeit verzögert, gestatte ich mir heute, aus dem bereits gesammelten, sehr reichen Material einige weitere kurze Mittheilungen zu machen, welche vielleicht für die auf verwandten Gebieten arbeitenden Fachgenossen von Interesse sein können.

I. Ueber das Verhalten der Lactonsäuren beim Erhitzen und deren Aether gegen Natriumäthylat.

Die durch Vereinigung der Aldehyde mit der Bernsteinsäure gebildeten, mit der Paraconsäure homologen Lactonsäuren verflüchtigen sich bei der Destillation theilweise unzersetzt, grösstentheils aber zerfallen sie in Kohlensäure und einbasische ungesättigte Säuren

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CO.OH \\ X.CH.CH.CH_2 = X.CH:CH.CH_2.CO.OH + CO_2. \\ \quad\ O\text{————}CO \end{array}$$

Daneben entstehen immer, aber meistens in untergeordneter Menge (Ausnahme nur bei der Terebinsäure) die mit den einbasischen Säuren isomeren Lactone

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CO.OH \\ X.CH.CH.CH_2 = X.CH.CH_2.CH_2 + CO_2, \\ \quad\ O\text{————}CO \qquad\qquad O\text{————}CO \end{array}$$

welche identisch sind mit denjenigen, welche man in quantitativer Ausbeute aus den gleichzeitig gebildeten ungesättigten Säuren bei successiver Behandlung mit Bromwasserstoff und siedendem Wasser gewinnt.

Ausserdem aber entstehen bei der Destillation, wie es scheint regelmässig, kleine Mengen der mit den Lactonsäuren isomeren zweibasischen ungesättigten Säuren

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CO.OH \\ X.CH:C.CH_2.CO.OH\,(?), \end{array}$$

die in Form ihrer Anhydride übergehen.

So verhält sich bekanntlich die Paraconsäure, welche nach Swarts in Citraconsäureanhydrid übergeht. Ich habe den Versuch von Swarts mehrmals wiederholt und kann die Richtigkeit seiner Angaben nicht nur bestätigen, sondern noch hinzufügen, dass sich neben Citraconsäureanhydrid keine nachweisbare Menge von Butyrolacton oder einer ungesättigten Säure bildet. Diese Umwandlung der Lactonsäure in das Anhydrid einer zweibasischen Säure, welche hier ausschliesslich stattfindet, wird bei den homologen Paraconsäuren um so mehr zur Nebenreaction, je höher die betreffende Säure in der homologen Reihe steht. Die Annahme, dass die moleculare Umlagerung der Lactonsäuren in die ungesättigten zweibasischen Säuren der primäre Process sei und die ungesättigten einbasischen Säuren und Lactone erst aus letzteren durch Kohlensäure-Abspaltung gebildet werden, ist unzulässig, denn alle diese zweibasischen Säuren, welche ich rein unter Händen gehabt habe, geben bei der Destillation nicht Kohlensäure, sondern nur Wasser ab und gehen einfach in ihre Anhydride über.

Die gleichen zweibasischen ungesättigten Säuren erhält man in fast quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf die Aether der Lactonsäuren. Diese von Roser und Frost bei der Terebinsäure zuerst studirte Reaction findet mit gleicher Leichtigkeit bei allen Lactonsäuren aus Aldehyden und Bernsteinsäure statt. Sie ist eingehend studirt worden von Hrn. Leoni bei der Phenylparaconsäure und von Hrn. Kraencker bei der Isobutylparaconsäure aus Isovaleraldehyd und Bernsteinsäure.

Ganz anders aber und mehr den Lactonen (s. diese Berichte XVII, 3012) analog verhalten sich die Aether anders constituirter Lactonsäuren gegen Natriumäthylat, wie die von Dr. S. Levy und mir ausgeführte Untersuchung des Terpenylsäureäthers ergeben hat (kurze Mittheilung darüber Arch. d. sc. phys. et natur. [3] 15, 189).

II. Ueber das normale Heptolacton.

(Nach Versuchen von Dr. Albrecht Schmidt.)

Normaler Butyraldehyd giebt mit Bernsteinsäure die Propyl-

CO.OH

paraconsäure, $C_3H_7.CH.CH.CH_2$, welche gut krystallisirt und

O———CO

bei 73.5° schmilzt. Aus ihr lässt sich leicht die bei 224—226° siedende Heptylensäure $C_7H_{12}O_2$ und das damit isomere Heptolacton

$CH_3.CH_2.CH_2.CH.CH_2.CH_2$

O———CO

gewinnen. Letzteres siedet constant und ohne Veränderung bei 232 bis 233°, es wird weder bei der Destillation noch bei achttägigem

Stehen seiner wässrigen Lösung sauer, verhält sich vielmehr in jeder Beziehung wie die übrigen von mir untersuchten Lactone. Das auffällige Verhalten, welches Kiliani (diese Berichte XIX, 1128) an dem aus Dextrosecarbonsäure bereiteten Heptolacton beobachtet hat, zeigt demnach unsere Verbindung nicht, aber das Lacton von Kiliani dürfte doch wohl identisch damit und die Ursache der abweichenden Eigenschaften in einer ungenügenden Reinigung der Verbindung von Kiliani zu suchen sein. Darauf deuten ja auch die Resultate von Kiliani's Analysen hin.

III. Ueber die Isocitronensäure.

Wie alle Aldehyde, lässt sich auch das Chloral leicht mit zweibasischen Säuren vereinigen. Mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid erhitzt, liefert es nach der Gleichung

$$CCl_3.CHO + \begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ CH_2.CO.OH \end{array} = \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CO.OH \\ CCl_3.CH.\;CH\;.CH_2 + H_2O \\ \qquad\; O\text{———}CO \end{array}$$

die Trichlormethylparaconsäure, eine in kaltem Wasser schwer lösliche, prächtig krystallisirende, bei 97° schmelzende Verbindung, welche schon vor längerer Zeit von Hrn. Dr. Ott dargestellt ist. Sie ist das Substitutionsproduct der aus gewöhnlichem Aldehyd und Bernsteinsäure unter den gleichen Bedingungen entstehenden, von Hrn. Michel dargestellten Methylparaconsäure, welche ebenfalls gut krystallisirt, bei 78° schmilzt und kaum eine Aehnlichkeit mit der Säure besitzt, welche Gantter (Dissertation Würzburg 1878, vergl. auch Bischoff und Rach, Ann. Chem. Pharm. 234, 80) beschreibt und die damit identisch sein sollte.

Die interessanteste Zersetzung, welche die Trichlormethylparaconsäure erleidet, ist die beim Behandeln mit Basen. Wie Hr. Miller gefunden hat, spaltet sie, mit überschüssigem Barytwasser versetzt, schon in der Kälte und rasch in der Wärme alle drei Chloratome als Chlorbaryum ab und geht glatt in das Baryumsalz der Isocitronensäure, $(C_6H_5O_7)_2Ba_3$, über, welches ichs beim Erwärmen als ein in Wasser unlöslicher Niederschlag abscheidet. Aus diesem Salz lässt sich die Isocitronensäure, deren Constitution sich aus ihrer Bildung ergiebt

$$\begin{array}{l} CH{<}^{OH}_{CO.OH} \\ | \\ CH.CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ | \\ C{<}^{OH}_{CO.OH} \\ | \\ CH_2.CO.HO \end{array}$$

Isocitronensäure — Citronensäure

nicht unverändert isoliren, weil sie in Aether nicht löslich ist und

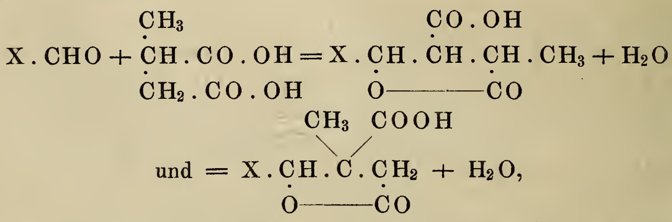
beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung, selbst im Vacuum, in die Lactonsäure

O.CH.CO.OH
| CH.CO.OH
OC.CH₂

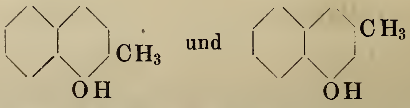
übergeht, welche krystallinisch erstarrt, in Wasser in jedem Verhältniss löslich ist und sich von Verunreinigungen am leichtesten durch Lösen in Aceton befreien lässt. Mit Basen geht diese Lactonsäure wieder in die Salze der Isocitronensäure über, welche viele Aehnlichkeit mit den citronensauren Salzen zeigen. So wird z. B. auch das Calciumsalz nicht in der Kälte, aber bei Siedhitze sofort, als ein in Wasser fast unlöslicher Niederschlag gefällt.

4. Ueber Methylnaphtole und β-Methylnaphtalin
(nach Versuchen von Hrn. Liebmann).

Bei der Vereinigung von Aldehyden mit der Brenzweinsäure bilden sich, wie ich bereits früher mitgetheilt habe, immer zwei isomere Lactonsäuren neben einander



und auch bei der Anwendung von Benzaldehyd entsteht, besonders wenn man die Temperatur bei der Reaction nicht über 100⁰ steigen lässt — neben der früher (siehe Ann. Chem. Pharm. 216, 119) untersuchten, bei 177⁰ schmelzenden Phenylhomoparaconsäure die isomere Phenylisohomoparaconsäure, welche ebenfalls vortrefflich krystallisirt und schon bei 124.5⁰ schmilzt. Beide Säuren sind genau untersucht worden. Sie verhalten sich bei den meisten Reactionen einander sehr ähnlich und liefern beide bei der trocknen Destillation — neben Phenylbutylenen, $C_{10}H_{12}$, ungesättigten Säuren, $C_{11}H_{12}O_2$ und kleinen Mengen der damit isomeren Lactone — Methylnaphtole in nicht ganz unerheblicher Quantität. Sie verhalten sich demnach in dieser Hinsicht der Phenylparaconsäure analog. Die beiden Methylnaphtole sind β-Methyl-α-oxynaphtaline von den Formeln



und wir haben Grund zu der Annahme, dass die erstere Formel dem

Methylnaphtol aus der Methylhomoparaconsäure von Penfield zukommt. Es bildet gelb gefärbte Nadeln mit dem Schmelzpunkt 89° und die gelbe Farbe ist ihm eigen, denn es löst sich in siedendem Wasser absolut farblos auf und krystallisirt auch nach sehr häufigem Umkrystallisiren, selbst im Dunkeln, wieder gelb gefärbt aus. Dagegen ist das aus der Phenylisohomoparaconsäure entstehende Methylnaphtol vollkommen farblos, schmilzt bei 92° und zeichnet sich auch durch grössere Beständigkeit aus. Charakteristisch für beide Verbindungen ist, dass sie mit Chlorkalklösung sofort einen grünen, nach einiger Zeit gelb werdenden Niederschlag geben.

Bei der Destillation über erhitztem Zinkstaub gaben beide Verbindungen glatt β-Methylnaphtalin, $C_{10}H_7 . CH_3$, welches in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrt. Dasselbe ist dem Naphtalin äusserlich und im Geruch sehr ähnlich, krystallisirt aus Alkohol in grossen perlmutterglänzenden Nadeln und schmilzt constant zwischen 37 und 38°, also immerhin noch 5° höher, als Schulze (diese Berichte XVII, 843) fand. Es ist sehr gut charakterisirt dadurch, dass es selbst in stark verdünnter alkoholischer Lösung mit alkoholischer Pikrinsäurelösung sofort einen aus tiefgelben Nadeln bestehenden Niederschlag giebt. Den Schmelzpunkt dieser Verbindung fanden wir, in Uebereinstimmung mit Schulze's Angaben, bei 115°.

5. Ueber das Diacetyl.

Daimler und ich haben vor Kurzem (diese Berichte XX, 202) durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Oxaläther und Chloressigsäureäther den schön krystallisirenden Aether der Ketipinsäure erhalten und daraus die Säure selbst isolirt. Nach weiteren Versuchen von Dr. Daimler kann es kaum noch einem Zweifel unterliegen, dass dieser Diketonsäure die Formel

$$\begin{array}{l} CO . CH_2 . CO . OH \\ \dot{C}O . CH_2 . CO . OH \end{array}$$

zukommt, denn das schon früher beschriebene Tetrabromsubstitutionsproduct des Aethers spaltet sich mit Ammoniak glatt in Alkohol, 1 Molekül Oxamid und 2 Moleküle Dibromacetamid

$$\begin{array}{l} CO . CBr_2 . CO . O . C_2H_5 \\ \dot{C}O . CBr_2 . CO . O . C_2H_5 \end{array} + 4 NH_3$$

$$= \begin{array}{l} CO . NH_2 \\ \dot{C}O . NH_2 \end{array} + 2(CHBr_2 . CO . CONH_2) + 2 C_2H_5 . OH.$$

Eine gleiche Spaltung haben Hantzsch und Zeckendorf vor Kurzem (diese Berichte XX, 1308) bei dem sogenannten Tetrachlor-

diketoadipinsäureäther aus Dioxychinondicarbonsäureäther beobachtet und daraus für diese Verbindung ebenfalls die Formel

$$\begin{array}{l} CO\,.\,CCl_2\,.\,CO\,.\,O\,.\,C_2H_5 \\ CO\,.\,CCl_2\,.\,CO\,.\,O\,.\,C_2H_5 \end{array}$$

abgeleitet, ohne dass sie, wie es scheint, auf die Beziehungen ihrer Verbindung zu dem Ketipinsäureäther aufmerksam geworden sind. Diese Beziehungen sind nun aber in der That sehr nahe, denn, wie Hr. Daimler gefunden hat, geht der Ketipinsäureäther, wenn in seine erwärmte Chloroformlösung Chlorgas geleitet wird, glatt in die Verbindung von Hantzsch und Zeckendorf über.

Wir haben dann weiter bereits erwähnt, dass die freie Ketipinsäure bei der trocknen Destillation unter Kohlensäure-Entwicklung eine gelbe, leicht flüchtige, stark chinonartig riechende Flüssigkeit liefert. Diese Reaction ist seitdem von Hrn. Keller eingehender studirt worden, und dabei hat sich ergeben, dass das Zersetzungsproduct das so lange vergeblich gesuchte einfachste Diketon, das Diacetyl oder Dimethyldiketon, $CH_3\,.\,CO\,.\,CO\,.\,CH_3$, ist. Es bildet eine rein gelbe, bei 87—89° siedende Flüssigkeit von sehr an Chinon erinnerndem Geruch und ist in Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mit gelber Farbe löslich. Schweflige Säure entfärbt die wässrige Lösung sofort, aber ohne Bildung von Schwefelsäure. Aus der entfärbten Lösung lässt sich mit Aether nichts ausschütteln, und beim Verdunsten im Vacuum tritt schliesslich wieder der Geruch des Diketons auf und es bleibt kein merklicher Rückstand. Offenbar bildet sich eine lose Verbindung des Diketons mit schwefliger Säure, die sich im Vacuum schon wieder spaltet.

Wird das Diacetyl (1 Molekül) in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin (2 Moleküle) versetzt, so scheidet sich nach mehrstündigem Stehen die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_3\,.\,C:N_2H\,.\,C_6H_5 \\ CH_3\,.\,C:N_2H\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

in prächtigen, schwach gelblichen Nadeln ab, die in Aether schwer, in Alkohol fast unlöslich sind und sich am besten aus Benzol umkrystallisiren und farblos erhalten lassen. Die Verbindung schmilzt bei 236° unter Zersetzung.

Sehr charakteristisch ist die Reaction des Diacetyls mit Hydroxylamin und vermittelst derselben lassen sich noch sehr kleine Mengen des Diketons scharf nachweisen. Versetzt man nämlich die verdünnte wässrige Lösung mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, der man vorher die erforderliche Menge von kohlensaurem Natrium zugesetzt hat, so scheidet sich nach kurzem Stehen das in Wasser

wenig lösliche Dioxim $\begin{matrix} CH_3 . C : N . OH \\ \vdots \\ CH_3 . C : N . OH \end{matrix}$ als rein weisser krystallinischer Niederschlag ab. Diese Verbindung ist sehr beständig, schmilzt ohne Zersetzung bei 234° und sublimirt dabei theilweise.

Ueber weitere Reactionen des interessanten Diketons werden wir später berichten.

Strassburg i./E., den 18. November 1887.

---

648. Hugo Erdmann: Ueber die Umwandlung der Naphtylaminsulfosäuren in Dichlornaphtaline.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der sicherste Weg zur Erforschung der Constitution der so mannigfaltige Isomerien darbietenden disubstituirten Naphtaline wird, wie ich an anderem Orte[1]) ausgeführt habe, Ueberführung in die entsprechenden Dichlornaphtaline sein. Viele Naphtalinderivate lassen sich nun durch Phosphorpentachlorid direct in gechlorte Derivate überführen; die Amidosulfosäuren aber pflegt man zu diesem Ende erst zu diazotiren, die Diazoverbindung in siedendes Wasser bezw. verdünnte Schwefelsäure einzutragen, die gebildete Naphtolsulfosäure an Alkali zu binden und das getrocknete Salz endlich der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu unterwerfen. Dieser Weg ist ziemlich lang und führt nur zu geringen Ausbeuten; beides Umstände, welche die auf demselben erzielten Constitutionsbestimmungen unsicher machen. Denn es handelt sich um Körper, welche erfahrungsmässig einerseits sich leicht in Isomere umlagern, andererseits sehr schwer ganz rein und frei von kleinen Mengen der Isomeren zu erhalten sind.

Viel glatter nun als aus den Naphtolsulfosäuren lassen sich Dichlornaphtaline erhalten, wenn man direct auf die Diazosulfosäuren Phosphorpentachlorid (2 Mol.) in einem geeigneten Lösungsmittel einwirken lässt. Diese Reaction wandte ich zunächst auf die jüngst von Witt[2]) ausführlicher untersuchte »Naphtalidinsulfosäure« an, welche bei der Einwirkung 20—25procentiger rauchender Schwefelsäure auf salzsaures Naphtylamin als Hauptproduct entsteht. Die Einwirkung des Phosphorchlorids beginnt erst in der Wärme und

---

[1]) Siehe Tagebl. d. Naturforscherversammlung, Wiesbaden 1887, S. 241.

[2]) Diese Berichte XIX, 578.

verläuft augenscheinlich in zwei Phasen. Zuerst bildet sich unter lebhafter, regelmässiger Stickstoffentwicklung das Chlorid der gechlorten Sulfosäure:

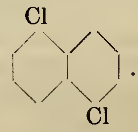
$$C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:N}{SO_3}> + PCl_5 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{SO_2Cl} + N_2 + POCl_3,$$

welches dann nach einer der Gleichungen:

$$C_{10}H_6Cl.SO_2Cl + PCl_5 = C_{10}H_6Cl_2 + SOCl_2 + POCl_3 \text{ oder}$$
$$C_{10}H_6Cl.SO_2Cl + PCl_5 = C_{10}H_6Cl_2 + SO_2Cl_2 + PCl_3$$

weiter zerfällt. Destillirte man direct auf dem Gasofen, so ging nach den flüchtigeren Producten in reichlicher Menge (30—40 pCt. der theoretischen Ausbeute) Dichlornaphtalin über, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein war und scharf bei 107° schmolz. Trieb man nur in einem bis höchstens 130° erwärmten Oelbade die leichtflüchtigen Producte über, so war gleichwohl die zweite Phase der Reaction bei etwa der Hälfte der Gesammtmenge vollzogen[1]): mit den Phosphorverbindungen war eine flüchtige Schwefelverbindung übergegangen (welche mit Alkali sich unter Bildung von schwefliger Säure und Schwefelsäure zersetzte), und der Destillationsrückstand gab, mit schwach überhitztem Wasserdampf behandelt, erst Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 107°, dann, bei Steigerung der Temperatur, α-Monochlornaphtalin (Sdp. 253—258°). Letzteres war offenbar aus Chlornaphtalinsulfosäure durch Abspaltung von Schwefelsäure entstanden.

Das aus Naphtalidinsulfosäure erhaltene Dichlornaphtalin bildete, aus Alkohol krystallisirt, schöne, kleine, weisse Schuppen oder auch Nädelchen und änderte bei weiterem Umkrystallisiren seinen Schmelzpunkt nicht mehr (0.2239 g gaben 0,3247 g Chlorsilber, entsprechend 35.8 pCt. Chlor; berechnet 36.0). Dasselbe ist, wie der ganz scharf übereinstimmende Schmelzpunkt, sowie sein schön krystallisirendes Dinitroproduct beweist, identisch mit dem von Atterberg[2]) aus α-Dinitronaphtalin, von Cléve[3]) aus Nitronaphtalinsulfosäure, von mir[4]) in Gemeinschaft mit R. Kirchhoff aus *o*-Chlorphenylparaconsäure erhaltenen Dichlornaphtalin von der Constitution



[1]) Dass zum Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor keine hohe Temperatur erforderlich ist, beweisen auch die Versuche von Claus und Knyrim, diese Berichte XVIII, 2926.

[2]) Diese Berichte IX, 1188.

[3]) Verhandl. d. schwed. Akademie d. Wissenschaften 1876, 24.

[4]) Tageblatt der Naturforscherversammlung, Wiesbaden 1887, Seite 241.

Die Naphtalidinsulfosäure ist hiernach identisch[1]) mit der Säure Laurent's und der einen der Säuren, die nach der Methode von Clève aus α-Naphtalinsulfosäure gebildet werden und besitzt die obigem Schema entsprechende Constitution.

Ich bin damit beschäftigt, die beschriebene Methode auf alle bislang bekannten Sulfosäuren des α- und β-Naphtylamins auszudehnen und bitte die Fachgenossen, mir dieses Feld für einige Zeit zu überlassen.

---

649. W. Autenrieth: Ueber gemischte Säureanhydride.

(Eingegangen am 28. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die beiden β-Thioäthylcrotonsäuren geben, wie vor kurzem[2]) berichtet wurde, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eigenthümliche Condensationsproducte, gelbbraune Oele, die selbst bei längerem Kochen mit Natriumcarbonat nicht zersetzt werden.

Dieser Versuch wurde ausgeführt in der Absicht, durch innere Condensation der Thioäthylcrotonsäure unter Wasseraustritt zu einem Thiophenderivat zu gelangen, eine Reaction, die durch folgende Formel ihren Ausdruck finden sollte:

$$\begin{array}{l} CH_3\,.\,C:CH\,.\,COOH \\ \quad\;\, S\,.\,CH_2\,.\,CH_3 \end{array} - H_2O = CH_3\,.\,\begin{array}{c} CH\,.\,C(OH) \\ \| \qquad \| \\ C \qquad C \\ \diagdown\;\diagup \\ S \end{array}\,.\,CH_3$$

Die Reaction verläuft jedoch nicht in diesem Sinne, sondern es bildet sich ein gemischtes Säureanhydrid, das Essig-β-Thioäthylcrotonsäureanhydrid,

$$\begin{array}{r} CH_3\,.\,C(SC_2H_5):CH\,.\,CO \\ CH_3CO \end{array}\!\!>O.$$

Das auffallende Verhalten dieses Körpers bei der Einwirkung von Natriumcarbonat, sowie beim Erhitzen mit Wasser, wobei erst bei längerem Kochen ein Zerfall in die Componenten eintritt, gab

---

[1]) A. a. O. theilte ich in meinem Vortrage das vorläufige Ergebniss einer Untersuchung der Naphtalidinsulfosäure mit; eine unliebsame Verwechselung veranlasste mich damals, die Naphtalidinsulfosäure als von der Laurent'schen verschieden hinzustellen. Durch die nunmehr mit reinem Material angestellten Versuche ist diese Angabe erledigt.

[2]) Diese Berichte XX, 1533.

Veranlassung, Essigsäureanhydrid auch auf andere organische Säuren einwirken zu lassen. Es wurde hierbei die Beobachtung gemacht, dass bei all den untersuchten Säuren gemischte Essigsäureanhydride sich bilden, die mehr oder weniger beständig gegen kohlensaure Alkalien sind.

In der Literatur fanden sich nur wenige Angaben über gemischte Säureanhydride vor: über die Bildung derselben nur, dass sie durch Einwirkung von Säurechloriden auf Salze anderer Säuren entstehen. Bekannt sind bis jetzt, wie es scheint, nur die gemischten Anhydride der Arachinsäure[1]) mit Essigsäure, beziehungsweise Baldriansäure, welche krystallisirte Substanzen darstellen, ferner das Essig-Benzoësäureanhydrid.

Die Darstellung der gemischten Säureanhydride mittelst Essigsäureanhydrid ist im Allgemeinen eine sehr einfache. Die betreffende Säure wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit dem 2 bis 3fachen der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid kurze Zeit, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde, erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reactionsproduct zur Entfernung der gebildeten Essigsäure, sowie zur Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Natriumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, wobei sich das Säureanhydrid als Oel abscheidet. Es wurde hierbei wahrgenommen, dass verhältnissmässig immer mehr von den Anhydriden mit höherem, als von denen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte gebildet werden. So war z. B. die Ausbeute an Essig-Capronsäureanhydrid eine beinahe quantitative, an Essig-Valeriansäureanhydrid eine nur geringe, während aus der Buttersäure unter den oben erwähnten Bedingungen beinahe kein Anhydrid erhalten werden konnte.

Schon vor einiger Zeit hat Fittig[2]) in seinen Arbeiten über die Perkin'sche Reaction nachgewiesen, dass die Beständigkeit der Säureanhydride gegen kohlensaure Alkalien mit steigendem Kohlenstoffgehalt zunimmt. Er fand z. B., dass man Isobuttersäure- und Valeriansäureanhydrid längere Zeit mit Natriumcarbonat in Berührung lassen kann, ohne dass Zersetzung eintritt; die gemischten Säureanhydride entsprechen ganz den Beobachtungen Fittig's bei den einfachen Anhydriden.

Essig-Capronsäureanhydrid, $\begin{matrix} C_6H_{11}O \\ C_2H_3\,O \end{matrix}\!>\!O$.

Eine farblose, schwach esterartig riechende Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser. Der Siedepunkt ist kein constanter; der grösste Theil destillirt zwischen 165—175° über; erst bei längerem Erhitzen

---

[1]) Diese Berichte XI, 2031.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 227, 162.

scheint vollständige Zersetzung einzutreten und das Thermometer steigt über 200°.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C_8	60.25	60.65 pCt.
H_{14}	8.97	9.20 »

Essig-Valeriansäureanhydrid, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_5H_9O}{C_2H_3O}>O$.

Eine der vorhergehenden Verbindung in ihren Eigenschaften sehr ähnliche Flüssigkeit. Der Siedepunkt ist ebenfalls kein constanter; zwischen 147 und 160° geht ein grosser Theil über.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C_7	58.33	58.56 pCt.
H_{12}	8.33	8.31 »

Essig-β-Thioäthylcrotonsäureanhydrid,

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.C(SC_2H_5):CH.CO}{CH_3.CO}>O.$$

Ein dickes gelbbraunes Oel, das schwerer als Wasser ist; es zersetzt sich allmählich beim Stehen an der Luft; die Thioäthylcrotonsäure scheidet sich hierbei in schön ausgebildeten Krystallen aus. Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr energisch, explosionsartig auf dieselbe ein. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Säureanhydrid eine dunkelrothe Färbung; mit Isatin und Schwefelsäure giebt es jedoch die für die Thioäthylcrotonsäuren charakteristische, dunkelgrüne Färbung nicht.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_8	51.06	51.18	51.13	— pCt.
S	17.02	—	—	17.3 »
H_{12}	6.38	6.52	6.49	— »

Essig-Benzoësäureanhydrid,

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CO}{C_2H_3O}>O.$$

Diese Verbindung, die zuerst Gerhardt[1]) aus Chloracetyl und Natriumbenzoat erhalten hatte, lässt sich auch aus Essigsäureanhydrid nach dem oben angegebenen Verfahren erhalten. Kocht man Benzoësäure mit Essigsäureanhydrid 2 bis 3 Stunden im Kolben mit Rückflusskühler, so ist die Ausbeute an Essig-Benzoësäureanhydrid eine sehr

[1]) Ann. Chem. Pharm. 87, 85.

günstige. Aus 20 g Benzoësäure wurden 11 g gemischtes Anhydrid erhalten. Es bildet sich hierbei kein Benzoësäureanhydrid, wie die Analysen zeigen. Dieses entsteht nach Anschütz[1]) erst bei längerem Erhitzen im geschlossenen Rohre auf ca. 220°.

Analyse:

	Ber. für $C_9H_8O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C_9	65.75	65.81	65.76	pCt.
H_8	4.75	5.23	5.22	»

Die bis jetzt untersuchten gemischten Säureanhydride bilden farblose bis gelbbraun gefärbte Oele, die in Wasser unlöslich sind, sich aber mit Alkohol in jedem Verhältnisse mischen lassen. Es bilden sich hierbei in beträchtlicher Menge die Säureester. Mit Natronlauge tritt erst bei längerem Schütteln sehr allmählich Lösung ein unter schwacher Erwärmung. Die gemischten Anhydride werden leicht durch Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin gespalten. Essig-Benzoësäureanhydrid bildet z. B. schon mit wässrigem Ammoniak unter bedeutender Erwärmung Benzamid und essigsaures Salz. Aus 1.5 g des Anhydrids wurden 0.6 g Benzamid gewonnen.

Es eignet sich somit dieses Verfahren unter Umständen zur Darstellung von Säureamiden mit höherem Kohlenstoffgehalte.

Mit Phenylhydrazin tritt ebenfalls Spaltung ein, und zwar bildet sich vorwiegend das Hydrazid der Verbindung mit höherem Kohlenstoffgehalte.

Valeryl-Phenylhydrazid, $C_6H_5 . HN . NH . C_5H_9O$.

Beim Mischen von Essigvaleriansäureanhydrid mit Phenylhydrazin tritt starke Erwärmung ein. Das Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, wobei sich das Hydrazid in Krystallen ausscheidet. Diese lassen sich aus heissem Petroläther in gelblichweissen Blättchen erhalten, welche in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in kaltem Petroläther sehr schwer löslich sind; sie schmelzen bei 101°.

Berechnet für Stickstoff 14.58 pCt., während 14.64 pCt. gefunden wurden.

Capronyl-Phenylhydrazid, $C_6H_5HN . NHC_6H_{11}O$.

Auf gleiche Weise, wie die vorherige Verbindung erhalten; aus Petroläther erhält man sie in weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 116—117°.

Berechnet für Stickstoff 13.58 pCt., gefunden wurden 13.41 pCt.

---

[1]) Diese Berichte X, 1883.

Auch aus anderen Säuren, wie Zimmtsäure, β-Chlorcrotonsäure und anderen substituirten Fettsäuren lassen sich die gemischten Essigsäureanhydride in der beschriebenen Weise darstellen. Bei den β-Chlorcrotonsäuren bilden sich nur sehr geringe Mengen des gemischten Anhydrids.

Die relativ grosse Beständigkeit der oben beschriebenen gemischten Essigsäureanhydride erinnert sehr an die von Bredt[1]) kürzlich beschriebene Acetyllävulinsäure, welche nach diesem Forscher genau in derselben Weise erhalten wird, wie die hier beschriebenen Verbindungen.

Ich habe deshalb die Acetyllävulinsäure nach Bredt's Angabe dargestellt und mit den von mir beschriebenen gemischten Essigsäureanhydriden verglichen. Letztere zeigen in ihrer Beständigkeit gegen Wasser und kohlensaure Alkalien die grösste Aehnlichkeit mit der Acetyllävulinsäure. Es lag deshalb die Vermuthung nahe, dass die Acetyllävulinsäure auch als ein gemischtes Säureanhydrid aufgefasst werden könne. Gegen diese Auffassung hat sich zwar Bredt schon bestimmt ausgesprochen. Dennoch schien es mir von Interesse zu sein, durch einen weiteren Versuch die Richtigkeit der Bredt'schen Annahme zu prüfen.

Die Acetyllävulinsäure löst sich leicht in Eisessig; die Lösung reagirt nicht mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin, während freie Lävulinsäure unter diesen Umständen sofort die Phenylhydrazinlävulinsäure liefert.

Dieser Versuch zeigt also direct, dass die Bredt'sche Acetyllävulinsäure kein Keton mehr ist. — Ein weiterer Unterschied der Acetyllävulinsäure von den gemischten Essigsäureanhydriden liegt in der Beständigkeit der Bredt'schen Säure gegen Alkohol, aus welchem letztere umkrystallisirt werden kann, während die gemischten Essigsäureanhydride durch Alkohol schon in der Kälte allmählich in Ester verwandelt werden.

Es ist bemerkenswerth, dass bei der Darstellung der gemischten Essigsäureanhydride nach dem angegebenen Verfahren keine einfachen Anhydride gebildet werden; diese entstehen nach Anschütz[2]) erst bei längerem Erhitzen auf über 200° in geschlossenem Rohre.

Die gemischten Säureanhydride dürften einiges Interesse bieten, auch insofern die Bedingungen für ihre Bildung bei der Ausführung der Perkin'schen Reaction immer gegeben sind.

Freiberg im Br., im November 1887.
Laboratorium von Prof. Baumann.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 236, 225.

[2]) Diese Berichte X, 1883.

650. Francis R. Japp und Felix Klingemann: Ueber die Ersetzbarkeit des Methylenwasserstoffs in Benzolazoaceton.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 22. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Will.)

Durch die in Heft 15, 2944 von Hrn. Victor Meyer veröffentlichte Notiz, »Ueber die negative Natur organischer Radicale«, veranlasst, theilen wir einige auf verwandtem Gebiet schon vor längerer Zeit[1]) erhaltene Resultate mit. Dieselben betreffen die negative Natur der Benzolazogruppe und die durch den gemeinschaftlichen Einfluss dieser Gruppe und des Carbonyls bewirkte Vertretbarkeit des Methylenwasserstoffs in Benzolazoaceton.

Wir haben die aus Benzolazoaceton, Natriummethylat und Jodmethyl zu erhaltende Verbindung (siehe Anmerkung) untersucht. Dieselbe hat die Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . N_2 . \underset{\displaystyle \dot{C}H_3}{CH} . CO . CH_3 \end{array}$$

und reagirt mit Phenylhydrazin. Eine zweite Methylgruppe lässt sich nicht einführen. Diese Unfähigkeit, zwei Radicale aufzunehmen, zeigen nach Hrn. Victor Meyer ebenfalls das Desoxybenzoïn und das Benzylcyanid.

Ferner erhielten wir aus Benzolazoaceton und Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung:

$$C_6H_5 . N_2 . CH{<}{\begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO . CH_3 \end{matrix}} .$$

Dieselbe reagirt mit Phenylhydrazin, hat also nicht die Formel

$$C_6H_5 . N_2 . CH : C(O . C_2H_3O) . CH_3 ,$$

bildet aber nur ein Monohydrazid, welches in das zu erwartende Pyrazolderivat überzuführen uns bis jetzt nicht gelungen ist.

Das weitere Studium des Einflusses, welchen die Gegenwart der Benzolazogruppe auf die Vertretbarkeit von Wasserstoffatomen ausübt, möchten wir uns auf einige Zeit vorbehalten.

London, den 19. November, Normal School of Science.

---

[1]) Schon vor ungefähr 3 Jahren theilte mir Hr. Dr. Ludwig Landsberg mit, dass er durch Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl auf Benzolazoaceton eine bei 64^0 schmelzende, farblose, schwach basische Verbindung erhalten, die er aber nicht weiter untersucht habe. Hr. Landsberg beabsichtigte nicht, die Reaction weiter zu verfolgen und stellte mir die Bearbeitung des Themas mit grosser Liebenswürdigkeit zur Verfügung, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. — F. R. J.

651. O. Knöfler und P. Boessneck: Ueber die Condensation von Chloralhydrat mit tertiären aromatischen Aminen.

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 23. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Als Nachtrag zu früher veröffentlichten Arbeiten[1]) über die Condensation von Chloralhydrat mit tertiären aromatischen Aminen mögen hier noch einige Beobachtungen beschrieben werden, die im Laufe der Zeit gemacht wurden. Die erwähnte Condensation führte zu einer Synthese der dialkylirten para-Amidobenzaldehyde und es hat sich ergeben, dass diese Körper wohl am einfachsten und schnellsten nach den zu beschreibenden Methoden dargestellt werden können.

Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von Chloralhydrat in Dimethylanilin tritt die »Aldol Reaction« mit grösster Leichtigkeit ein:

$$CCl_3 . C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} + C_6H_5N(CH_3)_2 = CCl_3 . C\begin{matrix} \diagup H \\ — C_6H_4N(CH_3)_2. \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Da das entstehende Condensationsproduct durch sein schwerlösliches salzsaures Salz charakterisirt ist, so braucht man nur ein Gemisch molecularer Mengen der beiden Körper einige Stunden auf dem schwach erwärmten Wasserbade, bei etwa 50—60^0 zu digeriren, um alsbald beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure eine reichliche Krystallisation von salzsaurem Dimethylamidophenyloxytrichloräthan zu erhalten. Auf diese Weise wurden aus 40 g Chloralhydrat bei nur 2stündiger Einwirkung 17 g des getrockneten Chlorhydrates erhalten, bei 4stündiger Einwirkung schon 24 g des Salzes.

Bei Zusatz von Condensationsmitteln, etwa Zinkchlorid, zum Gemisch der Ingredenzien muss man sich vor zu hoher Temperatur hüten, da sonst die Reaction leicht zu der von E. und O. Fischer beschriebenen Base $(C_6H_4N[CH_3]_2)_3 \equiv C - CH = (C_6H_4N[CH_3]_2)_2$ führt. Bei gewöhnlicher Temperatur jedoch tritt dieser Körper nicht auf und wenn man der durch Zinkchlorid eingeleiteten Reaction die nöthige Zeit lässt, so können ausgezeichnete Ausbeuten an Condensationsproduct erhalten werden. 200 g Chloralhydrat wurden in 300 g Dimethylanilin unter Erwärmen gelöst und in das erhaltene Gemisch im Verlaufe einiger Stunden 100 g gepulvertes Chlorzink eingetragen. Diese Mischung wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln einige Wochen sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war die dunkelgrüne, sehr dickflüssige Masse vollständig mit kleinen Krystallen durchsetzt. Durch concentrirte Salzsäure wurde das Chlorhydrat der neuen Base abgeschieden, dieses wog nach dem Absaugen,

---

[1]) P. Boessneck. Diese Berichte XVIII 1516, XIX 365.

Waschen mit starker Salzsäure und Trocknen 305 g, d. i., da sich für 200 g Chloralhydrat 369 g der Verbindung berechnen, $82^1/_2$ pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Das schwefelsaure Salz der Base, welches früher nicht dargestellt wurde, krystallisirt in würfelförmigen Krystallen und ist bedeutend leichter löslich als das Chlorhydrat, so dass dieses durch Zusatz von Salzsäure aus ersterer Lösung gefällt wird.

Die Condensation von Diäthylanilin mit Chlorhydrat ist früher beschrieben worden.

Dimethyl-Orthotoluidin geht eine Condensation mit Chloralhydrat nicht ein; nach mehrtägigem Digeriren bei Wasserbadtemperatur, selbst bei Gegenwart von Chlorzink, lässt es sich unverändert aus dem Gemisch wieder abscheiden. Es erinnert diese Beobachtung sehr an das Verhalten derselben Base gegenüber Benzaldehyd.

Die Umsetzung des Condensationsproductes von Chloralhydrat mit Dimethylanilin unter Chloroformabspaltung beim Erwärmen mit der theoretischen Menge Kalihydrates in alkoholischer Lösung ist früher schon als glatt verlaufend angegeben worden. Die Spaltung verläuft auch ganz quantitativ bei Anwendung starken wässrigen Alkalis.

5 g des reinen Chlorhydrates wurden mit 5 g Kalihydrat in etwa 12 ccm Wasser gelöst, bis zum Beginn der Chloroformabspaltung erwärmt, dann die Reaction durch Abkühlen gemässigt. Nachdem alles Chloroform entwichen, erstarrt der gebildete Dimethylamidobenzaldehyd beim Erkalten krystallinisch und wog nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator 2.4 g, d. i. das berechnete Gewicht.

Die Eigenschaften des *p*-Dimethylamidobenzaldehydes (Schmp. 73^0) sind früher (loc. cit.) beschrieben worden.

Nach dem Schmelzen des Aldehydes mit Natronlauge oder nach der Oxydation desselben in saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd konnten geringe Mengen der *p*-Dimethylamidobenzoësäure isolirt werden.

Behandelt man den *p*-Dimethylamidobenzaldehyd in alkoholischer Lösung mit Salpetersäure oder säuert man die durch Spaltung des salzsauren Dimethylamidophenyloxytrichloräthans mit alkoholischem Kali erhaltene Lösung des Aldehydes mit starker Salpetersäure an, so tritt eine lebhafte Reaction ein. Unter lebhafter Gasentwicklung und ohne Auftreten nitroser Dämpfe scheidet sich ein Nitroproduct als bald erstarrendes Oel aus. Dieser Körper lässt sich aus Alkohol, Eisessig oder heissem Wasser, in welch' letzterem Lösungsmittel er schwierig löslich ist, umkrystallisiren, immer erhält man ihn in feinen, gelben Nadeln, die nicht ganz scharf bei 168—169^0 schmelzen. Dieses Nitroproduct soll noch näher untersucht werden.

Von Derivaten des *p*-Dimethylamidobenzaldehydes wurde die Phenylhydrazinverbindung und das Aldoxim dargestellt.

p-Dimethylamidobenzyliden-Phenylhydrazin

$$= p\text{-}C_6H_4 < {N(CH_3)_2 \atop CH = N_2H . C_6H_5}$$

scheidet sich nach einigen Minuten aus, wenn man den in Alkohol gelösten Aldehyd mit Phenylhydrazin versetzt. Die aus starkem Alkohol erhaltenen Nadeln schmelzen bei 148°.

Analyse:

	Berechnet für $p\text{-}C_6H_4 < {N(CH_3)_2 \atop CH = N_2H . C_6H_5}$	Gefunden	
N	17.57	18.25	18.0 pCt.

p-Dimethylamidobenzaldoxim $= p\text{-}C_6H_4 < {N(CH_3)_2 \atop CH = N . OH}$.

p-Dimethylamidobenzaldehyd wurde mit salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge kohlensauren Natrons in weingeistiger Lösung zusammengebracht; nach etwa 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde nach dem Versetzen mit Wasser das Aldoxim der Lösung mit Aether entzogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen gelbbraunen Blättchen verflüssigen sich bei 144° und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_4 < {N(CH_3)_2 \atop CH = N . OH}$	Gefunden
C	65.86	66.00 pCt.
H	7.32	7.36 »
N	17.07	17.30 »

Versuche, vom p-Dimethylamidobenzaldehyd ausgehend, zur p-Dimethylamidozimmtsäure und zur p-Dimethylamidomandelsäure zu gelangen, ergaben bisher kein positives Resultat.

Es erübrigt noch ein Nebenproduct zu besprechen, welches neben den erwähnten und genau charakterisirten Producten bei der Condensation von Dimethylanilin und Chloralhydrat auftritt. Bei gewöhnlicher Temperatur condensirt sich 1 Molekül Dimethylanilin mit 1 Molekül Chloralhydrat; bei höherer Temperatur und noch leichter bei Unterstützung mit Zinkchlorid treten 5 Moleküle Dimethylanilin mit 1 Molekül Chloralhydrat in Reaction. In beiden Fällen jedoch tritt als Nebenproduct ein Körper auf, der sich von dem auf erste Weise entstandenen Condensationsproduct dadurch unterscheidet, dass er kein krystallisirendes Chlorhydrat liefert, von dem Pentaphenyläthanderivat andererseits durch die leichte Löslichkeit in Alkohol und

Aether. Dieser Körper nun, den man nach den erwähnten Merkmalen leicht von den ihn begleitenden Basen trennen kann, ist noch nicht im Zustande chemischer Reinheit erhalten worden; löst man ihn im Zustande, wie er durch Alkalien aus den Mutterlaugen des salzsauren Dimethylamidophenyloxytrichloräthans gefällt wird, in Eisessig und verdünnt mit Wasser, so fällt ein grosser Theil der Basen wieder harzartig aus, während ein geringerer Antheil aus der verdünnten essigsauren Lösung durch Ammoniak in hellen Flocken, die zusammenballen, gefällt werden kann. Diese Methode der Abscheidung aus den rohen Basen muss man öfters wiederholen, man erhält auf diese Weise einen fast farblosen Körper, der in siedendem Wasser schmilzt, in der Kälte jedoch zu einer spröden Masse erstarrt. Als Leukobase eines blaugrünen Farbstoffs, färbt er sich an der Luft bald grünlich, löst sich blaugrün in Essigsäure und giebt diese Färbung ausserordentlich intensiv nach Zusatz von etwas Mangan- oder Bleisuperoxyd. Offenbar steht dieser Körper zwischen den beiden krystallisirt erhaltenen Basen:

$$CCl_3{-}C\begin{matrix}\diagup H\\ {-}C_6H_4N(CH_3)_2\\ \diagdown OH\end{matrix} \quad \text{und}$$

$$(C_6H_4N(CH_3)_2]_3 \equiv C - C\begin{matrix}\diagup H\\ =\end{matrix}(C_6H_4N(CH_3)_2]_2$$

die als Anfangs- resp. Endproduct bei der Condensation von Chloralhydrat mit Dimethylanilin resultiren.

Sicher ist das Aldehydsauerstoffatom des Chlorals gegen 2 Moleküle Dimethylanilin vertauscht, auch ein Theil des Chlors wird durch Dimethylanilin ersetzt worden sein, erwärmt man nämlich die freie Base $CCl_3{-}C\begin{matrix}\diagup H\\ {-}C_6H_4N(CH_3)_2\\ \diagdown OH\end{matrix}$ mit einem Molekül Dimethylanilin über der Flamme, so tritt eine Blaufärbung ein, steigert man die Temperatur, so bewirkt dieses eine ausserordentlich heftige Reaction, das Product derselben löst sich zum grossen Theil in Wasser: das Chlor der CCl_3-Gruppe ist als Salzsäure ausgetreten.

Erlangen und Leipzig-Lindenau, im November 1887.

652. S. Gabriel und Br. Weise: Zur weiteren Kenntniss des o-Cyantoluols.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXXXXIII.]

(Eingegangen am 30. November.)

Durch Einleiten von Chlor in siedendes *o*-Cyantoluol erhält man, wie unlängst[1]) mitgetheilt wurde, eine schwach gefärbte Flüssigkeit, welche beim Stehen zu einem Krystallbrei von *o*-Cyanbenzylchlorid erstarrt.

Das von den Krystallen abgesogene Oel geht bei der Destillation ungefähr zwischen 240—260° über, ist also ein Gemisch. Da nun die Analyse desselben annähernd den für ein Monochlorproduct geforderten Chlorgehalt erwies, so wurde durch das zum Sieden erhitzte Oel nochmals so lange Chlor geleitet, bis die Gesammtmenge des aufgenommenen Chlors einem Dichlorsubstitutionsproducte des Cyantoluols entsprach. Das Oel destillirte nunmehr zum kleineren Theil von 256—259°, während der Hauptantheil bei 260° überging. Letzterer ist den Analysen und seinem Verhalten zufolge

o-Cyanbenzalchlorid, $CN . C_6H_4 . CHCl_2$.

Ber. für $C_8H_5NCl_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
N	7.53	7.47	—	pCt.
Cl	38.17	—	38.22	»

Digerirt man 5 g dieser Verbindung mit 15 ccm rauchender Salzsäure 2 Stunden bei 170°, dampft dann die klare Lösung sammt der geringen, krystallinischen Abscheidung zur Trockne ein, wäscht den verbliebenen Rückstand mit wenig Wasser aus, löst ihn in wenig Natronlauge und fügt zur filtrirten Lösung Salzsäure, so fällt eine krystallinische, bei 97° schmelzende Säure aus, welche nach ihrem Schmelzpunkt und ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin als die gleichzeitig von Racine[2]), sowie von Colson und Gautier[3]) entdeckte *o*-Phtalaldehydsäure anzusprechen ist.

Wird das *o*-Cyanbenzalchlorid mit dem vierfachen Volumen Schwefelsäure übergossen und nach mehrtägigem Stehen mit Wasser vermischt, so resultirt ein allmählich erstarrendes Oel; letzteres lässt beim Auswaschen mit Alkohol einen farblosen Körper zurück, der aus siedendem Alkohol in kleinen, bei 216° schmelzenden Nadeln anschiesst und anscheinend mit Racine's Diphtalidäther (Schmp. 221°) identisch ist.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2222.

[2]) Diese Berichte XIX, 778; XX, Ref. 378.

[3]) Diese Berichte XIX, Ref. 292.

Wird das eingangs erwähnte, vom Cyanbenzylchlorid entfallene Oel in der Siedehitze der Einwirkung des Chlorstromes so lange ausgesetzt, bis die Gewichtszunahme zeigt, dass etwa 2 weitere Atome Chlor fixirt worden sind, so erstarrt das Product beim Erkalten zu einer harten Krystallmasse. Die neue Verbindung lässt sich aus heissem Alkohol leicht umkrystallisiren, bildet alsdann farblose, glasglänzende Krystalle, welche bei 94—95° schmelzen und bei ca. 280° sieden. Die Substanz wird durch Digestion mit rauchender Salzsäure im Rohr in Phtalsäure verwandelt. Hieraus und aus den folgenden Analysen ergiebt sich, dass

o-Cyanbenzotrichlorid, $CN.C_6H_4.CCl_3$,

vorliegt.

	Ber. für $C_8H_4Cl_3N$	Gefunden I.	Gefunden II.	
N	6.35	6.07	—	pCt.
Cl	48.30	—	47.70	»

Nach Hrn. Dr. A. Fock krystallisirt das Trichlorid monosymmetrisch.

$$a:b:c = 1.5464:1:1.1056.$$
$$\beta = 73^0\ 53'.$$

Beobachtete Formen:

a = (100), b = (010), c = (001), m = (110),
o = ($\bar{1}$11), p = (111), r = ($\bar{2}$01), und s = (201).

Farblose Krystalle von 1—5 mm Grösse, meist kurz prismatisch nach der Vertikalaxe, bisweilen tafelförmig nach der Basis.

Die Pinakoide a und b, sowie die Domen r und s und die Pyramide p treten stets ganz untergeordnet auf; die letztere Form wurde überdies nur in einseitiger Ausbildung an einem einzigen Krystall beobachtet.

		Beobachtet	Berechnet
m : m	= 110 : 1$\bar{1}$0 =	111° 46′	—
a : c	= 100 : 001 =	73° 53′	—
a : r	= $\bar{1}$00 : $\bar{2}$01 =	39° 21′	—
m : c	= 110 : 001 =	80° 58′	81° 3′
m : r	= $\bar{1}$10 : $\bar{2}$01 =	64° 6′	— 64° 18′
a : s	= 100 : 201 =	29° 1′	29° 5′
m : s	= 110 : 201 =	60° 31′	60° 39′
o : a	= $\bar{1}$11 : $\bar{1}$00 =	72° 34′	72° 44′
o : m	= $\bar{1}$11 : $\bar{1}$10 =	41° 6′	41° —′
o : o	= $\bar{1}$11 : $\bar{1}\bar{1}$1 =	90° 40′	90° 32′
o : m	= $\bar{1}$11 : 110 =	65° 18′	65° 4′
p : c	= 111 : 001 =	ca. 47°	46° 46′

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Basis.

Optische Axenebene = Symmetrieebene.

Durch die Basis gesehen tritt eine Axe scheinbar ca. 30° nach hinten gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt aus.

Auslöschungsrichtung auf der Prismenfläche ca. 33° gegen die Kanten geneigt.

Hr. stud. Mellinghoff ist mit der Untersuchung der Chlorproducte aus *p*-Cyantoluol, Hr. Dr. Richter mit dem Studium der Chlorproducte aus Cyanxylol beschäftigt.

653. W. La Coste und F. Valeur: Zur Charakteristik der β-Chinolindisulfonsäure.

(Eingegangen am 17. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

β-Chinolindisulfonsäure wird erhalten, indem eine abgewogene Menge des reinen Baryumsalzes mit dem erforderlichen Quantum titrirter Schwefelsäure in der Hitze zersetzt, das Baryumsulfat abfiltrirt, das Filtrat eingeengt und mit etwas Alkohol versetzt wird; sie krystallisirt beim Erkalten der Lösung in feinen weissen Nadeln aus, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unlöslich sind.

Die Analyse des Körpers wurde in diesen Berichten, Bd. XIX, S. 998 mitgetheilt.

Um reines β-chinolindisulfonsaures Baryum darzustellen, führt man zunächst das durch Kochen von der α-Verbindung getrennte Salz mittelst Kaliumcarbonats in das Kaliumsalz über, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser sich leicht reinigen lässt; behandelt man nun das Kaliumsalz mit Baryumacetat, so erhält man das Disulfonat als amorphes weisses Pulver, das in kaltem Wasser schwer löslich und in kochendem Wasser fast unlöslich ist[1]).

β-Chinolindisulfonsaures Kalium, $C_9H_5N(SO_3K)_2 + H_2O$, welches durch Umsetzung von β-chinolindisulfonsaurem Baryum und Kaliumcarbonat dargestellt wird, scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung in körnig krystallinischen weissen Krusten aus. Das Salz ist in kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich.

[1]) Diese Berichte XIX, 998 sowie XX, 98.

Analyse:

1.7558 g Substanz verloren bei 200° C. 0.0793 g = 4.52 pCt. Wasser; berechnet für 1 Molekül 4.69 pCt.

0.413 g getrocknete Substanz gaben 0.1958 g Kaliumsulfat, entsprechend 21.27 pCt. Kalium; berechnet 21.41 pCt.

Durch Schmelzen von β-chinolindisulfonsaurem Kalium mit dem dreifachen Gewichte Aetzkali bei 160° C. entsteht das in Wasser leicht lösliche basisch-β-oxychinolinsulfonsaure Kalium. Zersetzt man die Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure, so krystallisirt die freie β-Oxychinolinsulfonsäure in schön gelb gefärbten stark glänzenden Blättchen aus, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich, in Aether und Benzol unlöslich sind und bei 270—275° schmelzen.

Analyse:

0.2857 g wasserfreie Substanz gaben 0.2972 g Baryumsulfat, entsprechend 14.30 pCt. Schwefel; berechnet 14.28 pCt.

0.2565 g wasserfreie Substanz lieferten 0.0755 g Wasser und 0.451 g Kohlensäure, entsprechend 3.28 pCt. Wasserstoff und 47.95 pCt. Kohlenstoff; berechnet 3.11 pCt. Wasserstoff und 48.00 pCt. Kohlenstoff.

Das Verfahren zur Darstellung des β-Dioxychinolins, $C_9H_4N(OH)_2$, ist im Wesentlichen dasselbe als das zur Gewinnung der isomeren α-Verbindung beschriebene, weicht jedoch in einigen Punkten davon ab. Man wendet zur Schmelze auf 1 Theil β-chinolindisulfonsaures Kalium 5 Theile Aetzkali an, erwärmt dieselbe aber nur bis auf 250—255°C. Nach beendetem Prozess sieht die Masse grau und schwammig aus, während zum Unterschiede hiervon die fertige Schmelze der α-Verbindung bei 260° C. braun und dickflüssig ist[1]). Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass bei Anwendung von Aetznatron statt des Aetzkalis die Bildung von β-Dioxychinolin erst bei einer Temperatur, die über 255° C. liegt, anfängt und bei 280° C. beendet ist, wohingegen bei der Darstellung des α-Dioxychinolins die Einwirkung des Aetznatrons auf das Disulfonat gleich derjenigen des Aetzkalis zu sein scheint. Die fertige Schmelze wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst, durch Schwefelsäure zersetzt und die Lösung nach dem Auskrystallisiren eines Theiles des Alkalisulfats mit Natriumcarbonat neutralisirt.

Die alsdann in Flocken gefällte Base schüttelt man mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die Verbindung als dunkles Oel, das beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Wird der Rückstand in Alkohol gelöst, mit frisch geglühter Thierkohle gekocht und die filtrirte Lösung darauf mit etwas Wasser versetzt, so kry-

---

[1]) Diese Berichte XX, 1820.

stallisirt die Base in schwach braun gefärbten Nadeln aus; dieselben sind in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, dagegen in Wasser und Alkalien unlöslich. Das β-Dioxychinolin ist an der Luft beständig; es schmilzt bei 68° C. und sublimirt bei etwas höherer Temperatur in feinen weissen Nadeln. Mit Säuren bildet es beständige Salze, welche jedoch eine so geringe Krystallisationsfähigkeit besitzen, dass sie aus ihren Lösungsmitteln nur schwer in krystallisirtem Zustande wieder erhalten werden können.

Analyse:

Bei der Verbrennung gaben 0.16 g Substanz 0.066 g Wasser und 0.3949 g Kohlensäure, entsprechend 4.57 pCt. Wasserstoff und 66.89 pCt. Kohlenstoff; berechnet 4.35 pCt. Wasserstoff und 67.08 pCt. Kohlenstoff.

Mühlheim am Rhein, im November 1887.

654. Edmund O. von Lippmann: Ueber einige organische Bestandtheile des Rübensaftes.

[Eingegangen am 22. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

Vor einer Reihe von Jahren beschrieb Durin[1]) unter dem Namen »Schaumgährung« eine eigenthümliche, in einigen französischen Zuckerfabriken beobachtete Erscheinung, welche wesentlich darin besteht, dass sich, ohne stärkere Gasentwicklung oder Caramelisirung, auf den Oberflächen der eingekochten Nachproducte ein dicker Schaum abscheidet, welcher nach Buttersäure riecht und aus den Kalksalzen höherer Fettsäuren besteht, welche sich in Wasser unlöslich erweisen; die Ursache der Erscheinung liess sich nicht genügend aufklären, und diese scheint, infolge der seither eingeführten Verbesserungen des Betriebes, entweder ganz verschwunden, oder doch sehr selten geworden zu sein.

Durch die freundliche Vermittlung des belgischen Fabrikanten Hrn. Lindeboom gelangte ich zu jener Zeit in Besitz einer grösseren Menge solchen »Schaumes«, welcher, nachdem er an Ort und Stelle mit Wasser sorgfältig ausgewaschen worden war, eine braune, schmierige Masse von widerlichem Fettsäuregeruch darstellte. Ein grosser Theil des Farbstoffes konnte durch wiederholtes Auskneten und Auskochen mit Wasser entfernt werden; die wässerige Lösung enthielt

[1]) Bulletin de l'association des chimistes, Paris, I, No. 5.

ausserdem freie Fettsäuren und gab, nach Entfernung derselben und nach dem Eindicken zum Syrup, auf Zusatz von starkem Alkohol einen Niederschlag von Dextran, welche Gummiart bereits Scheibler[1]) als Bestandtheil der sogenannten Schaumdecken nachwies. Die zurückbleibende Hauptmenge des Schaumes enthielt neben fettsauren Kalksalzen auch noch freie Fettsäuren und wurde zunächst derart behandelt, dass sämmtliche Säuren in Freiheit gesetzt und mittels Aether aufgenommen wurden, nach dem Abdunsten des Aethers blieb eine salbenartige, ziemlich hell gefärbte Masse zurück, welche von einzelnen Krystallen durchsetzt war, die sich indessen nicht abtrennen liessen, und welche sich als Gemenge mehrerer, in Aether und Alkohol verschiedene Löslichkeit zeigender Substanzen erwies. Das Gemenge wurde durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, Verdampfen der Lösung, Anrühren des Rückstandes mit Wasser und Ausschütteln mit Aether in zwei Fractionen zerlegt; die wässerige Schicht, die sich nach längerem Stehen scharf von der ätherischen trennte, enthielt die Kalisalze der fetten Säuren, die ätherische Schicht hinterliess beim Verdunsten eine gelbliche, zu einem festen Brei erstarrende Masse. Durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol konnte dieselbe schliesslich vollkommen gereinigt werden.

Die Substanz erwies sich als unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform und krystallisirte in weissen fettglänzenden Blättchen, die scharf bei 133^0 schmolzen; aus Aether krystallisirte sie wasserfrei, aus Alkohol mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100^0 entwich; die Analyse ergab 83.67 pCt. C, 12.10 pCt. H und 4.23 pCt. O, woraus sich die Formel $C_{26}H_{44}O$ berechnet, welche 83.87 pCt. C, 11.83 pCt. H und 4.30 pCt. O erfordert. Der Körper ist hiernach als Cholesterin anzusprechen; um zu entscheiden, welche der isomeren Substanzen dieser Gruppe vorlag, war es nothwendig, das optische Drehungsvermögen genau zu bestimmen, und hatte Hr. Geheimrath Prof. Dr. Landolt die Güte, diese Prüfung vorzunehmen, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Derselbe schreibt mir hierüber am 1. Juni 1884: »Bei den folgenden Angaben bedeutet c die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 ccm Lösung, t die Temperatur der Lösung während der Bestimmung; das mir seinerzeit gesandte Präparat ergab, vor dem Versuche unter dem Exsiccator entwässert und in Chloroform gelöst: für $c = 1.6375$ und $t = 21^0$, $[\alpha]_D = -33.68^0$, für $c = 3.275$ und $t = 21^0$, $[\alpha]_D = -35.11^0$«. Hiernach liegt unzweifelhaft das von Hesse aus Calabarbohnen und Saaterbsen isolirte Phytosterin vor, für dessen Rotation Hesse[2]) fand: $[\alpha]_D = -34.2^0$, bei $t = 15_0$ und $c = 1.636$; die Chloroformlösung

[1]) Zeitschrift für Zuckerindustrie 24, 431.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 192, 175.

giebt auch, mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.76 geschüttelt, die von Hesse erwähnte purpurrothe Färbung[1]), ferner liefert die Substanz eine krystallisirte Benzoylverbindung, deren Schmelzpunkt indessen nicht festgestellt werden konnte, weil das Material durch einen Unfall verloren ging.

Die oben angeführten analytischen Daten passen zwar zur Formel: $C_{26}H_{44}O$, sollen jedoch keineswegs die Richtigkeit derselben beweisen; sie würden sich ebenso gut der Formel $C_{25}H_{42}O = (C_5H_8)_5 . H_2O$, welche 83.79 pCt. C, 11.73 pCt. H und 4.48 pCt. O erfordert, anschliessen können, sofern diese, gemäss den Anschauungen von Walitzky[2]), Latschinoff[3]), Hesse und Weyl[4]) über die Verwandtschaft der Cholesterine mit den Terpenen, sich als richtiger erweisen sollte. Nach Reinitzer[5]) ist sogar anzunehmen, dass mindestens zwei homologe Reihen Cholesterine, deren eine rechts-, die andere links-drehend ist, existiren, zu welchen gehören: das thierische, in Galle, Blut, Eiern, Hirn etc. vorkommende gewöhnliche Cholesterin (Schmelzpunkt 145°), das Phytosterin (Schmelzpunkt 133°), das Isocholesterin aus Wollfett (Schmelzpunkt 138°), das Paracholesterin aus dem Pilze Aethalium septicum (Schmelzpunkt 134°), das Caulosterin aus Lupinen (Schmelzpunkt 159°), ferner das Cinchol, Cupreol und Quebrachol der Chinarinden[6]), das Cynanchin, Cynanchocerin, Echicerin und Echitin Hesse's[7]), das Cholestol Liebermann's[8]), das Aspidol Daccomo's[9]), das Ambraïn, Castorin u. s. f.

Was speciell das Phytosterin anbelangt, so ist Hoppe-Seyler's Ausspruch, dass die Cholesterine zu den verbreitetsten, beim allgemeinen Lebensprocess der Zellen entstehenden Spaltungsproducten gehörten, seither in weitestem Umfange bestätigt worden. Phytosterin findet sich in Bohnen, Erbsen, Mandeln, Wicken und Lupinen, im Mais und Weizen, in der Calabarbohne, der Herbstzeitlose, im Senf- und Bockshornsamen, in vielen Globularien[10]), in zahlreichen Pilzen (z. B. im Polyponis officinalis)[11]), in der Mohrrübe[12]), im Samenöl von

[1]) Diese Berichte XV, 938.
[2]) Diese Berichte IX, 310.
[3]) Diese Berichte XII, 1527.
[4]) Centralblatt 86, 881.
[5]) Wiener Monatshefte 7, 597.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 228, 288.
[7]) Ann. Chem. Pharm. 192, 182.
[8]) Diese Berichte XVIII, 1804.
[9]) Centralblatt 87, 1357.
[10]) Heckel, Compt. rend. 102, 1317.
[11]) Schmieder, Centralblatt 86, 774.
[12]) Arnaud, Compt. rend. 102, 1319.

Rübsen, Lein, Mandel, Baumwolle, Erdnuss, Mohn und Cocos[1]), in der Milch[2]), der Butter und dem Leberthran (neben gewöhnlichem Cholesterin)[1]) u. s. f. Das Vorkommen von Cholesterin in der Zuckerrübe hat zuerst Scheibler wahrscheinlich gemacht; die betreffende, wie es scheint in Vergessenheit gerathene Bemerkung, findet sich in seiner Arbeit über das Dextran[3]) und lautet dahin, dass im alkoholischen Auszuge des Rohdextrans auch Cholesterin enthalten zu sein scheint; isolirt wurde der Körper nicht, jedoch liessen sich die beim Verdunsten des Alkohols auftretenden prächtigen sogenannten Myclin-Formen, auf welche zuerst Beneke[4]) aufmerksam gemacht hat, auf das deutlichste beobachten.

Da das Phytosterin in Wasser unlöslich ist, so wäre von vornherein jedenfalls zu erwarten gewesen, dass dasselbe entweder in der Rübe zurückbleibe, oder bei der Scheidung der Rübensäfte in den Kalkschlamm übergehe; vermuthlich sind jedoch die Lösungsverhältnisse in zuckerhaltigen Flüssigkeiten, und speciell in Rübensäften, von den gewöhnlichen abweichende, wie dies für viele sonst schwerlösliche oder unlösliche Substanzen bekannt und von mir vor kurzem z. B. auch für fettsaure Magnesiasalze beobachtet worden ist[5]). Die Vermuthung, dass Phytosterin erst durch Zersetzung eines complicirteren Körpers abgespalten werde, scheint mir vorerst wenig für sich zu haben; auch ist dasselbe sowohl im Fette der Rübensamen, als auch in dem der Rüben bereits in Substanz enthalten und kann von den Fettsäuren in der eingangs beschriebenen Weise getrennt und rein isolirt werden. Phytosterin, aus Rübenfett abgeschieden, das gelegentlich Versuchen zur directen Extraction des Zuckers aus der Rübe mittelst Alkohol vor Jahren in der Fabrik Surany erhalten worden war, schmolz genau bei 133° und zeigte eine, der oben angeführten fast genau gleiche Linksdrehung.

Die Thatsache, dass das rohe Rübenfett häufig einen nicht unbeträchtlichen Phosphorgehalt besitzt, im Verein mit dem Vorkommen des Cholesterins, dieses constanten Begleiters der thierischen phosphorhaltigen Fettstoffe, musste nothwendig zu einem weiteren Verfolgen der von Scheibler[6]) in seinem classischen Aufsatze über das Dextran gegebenen Ausblicke bezüglich des Vorhandenseins eines analogen pflanzlichen Körpers anleiten. Anlässlich des vermutheten Vorkommens von Cholesterin im alkoholischen Auszuge des rohen Dextrans

---

1) Salkowski, Z. f. anal. Chem. 26, 557.
2) Schmidt-Mühlheim, diese Berichte XVI, 1108.
3) Zeitschr. für Zuckerindustrie 24, 316.
4) Ann. Chem. Pharm. 122, 249.
5) Deutsche Zuckerind. 11, 1303.
6) Zeitschr. für Zuckerind. 24, 309.

und des Nachweises von fetten Säuren (Oelsäure), Glycerinphosphorsäure (in Gestalt ihrer beiden Spaltungsproducte) und Betaïn in demselben, sagt Scheibler[1]): »Sowie es im Nervensystem der Thiere einen eigenthümlichen und äusserst complicirten Körper giebt, das Protagon, welcher beim Eingriff gewisser chemischer Reagentien leicht in eine Base, Phosphorsäure und organische Säuren zerfällt, so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass auch in der Rübe ein derartig complicirter, leicht zerfallender Körper vorkommt, dessen eines Zersetzungsproduct die von mir gefundene Base (Betaïn) ist.« Diese wichtige pflanzenphysiologische, von Scheibler mit seltener Voraussicht gestellte Prognose hat, was andere Pflanzen betrifft, seither vielfache Bestätigung gefunden, denn derartige phosphorhaltige Fettstoffe, Lecithine, sind in der Hefe[2]), in den Lupinenkeimlingen[3]), dem Senf- und Bockshornsamen, im Mais und Weizen, im Bohnen-, Erbsen-, Wicken- und Lupinenfett[4]), in den Globularien[5]) u. s. f. nachgewiesen worden und finden sich nach Hoppe-Seyler zweifellos in sämmtlichen in Entwickelung begriffenen Pflanzenzellen. Die Isolirung der Substanz aus der Rübe ist hingegen, und zwar aus äusserlichen Gründen, damals Scheibler nicht gelungen, worüber er sich mit folgenden Worten ausspricht[6]): »Dieses Protagon ist im Rohdextran immer nur in sehr geringer Menge enthalten, und es gehörte die Verarbeitung einer grossen Menge Material dazu, um die für nähere Untersuchung erforderliche Substanz zu erhalten; darin liegt eine der Schwierigkeiten, weshalb es mir bisher noch nicht gelang, das Protagon für sich in reiner Form zu gewinnen.«

Im Folgenden sind die Resultate zweier Versuche mitgetheilt, die zur Isolirung des Lecithins der Zuckerrübe unternommen wurden; dieselben haben zwar eine definitive Lösung der untersuchten Frage nicht gebracht und überhaupt ein einheitliches sicheres Ergebniss nicht geliefert, jedoch gestatte ich mir, dieselben hier anzuführen, da ich selbst gegenwärtig keine Aussicht habe, in dieser Richtung weiter zu suchen, sie jedoch anderen Forschern vielleicht in einiger Beziehung Anhalt bieten können. Als Ausgangspunkt beider, zu verschiedenen Zeiten angestellten Versuche dienten grössere Mengen mit starkem Aetheralkohol in der Kälte hergestellten Extractes aus dem Brei sog. »nothreifer« Rüben, also jenes Materials, welches bei der fabricativen Verarbeitung als dextranliefernd bekannt und als solches auch durch

---

[1]) Zeitschr. für Zuckerind. 19, 425; diese Berichte III, 159.

[2]) Hoppe-Seyler, diese Berichte XII, 702 und 2251.

[3]) Schulze, Journ. für prakt. Chem. 27, 337.

[4]) Jacobson, Centralbl. 87, 1295.

[5]) Heckel, Compt. rend. 102, 1317.

[6]) Zeitschr. für Zuckerind. 24, 579.

Scheibler erwiesen ist; es sei bemerkt, dass die Herstellung dieser Extracte oft beträchtliche Schwierigkeiten bietet und viel Zeit kostet, da sich trotz der (nothwendigen) Anwendung von viel Aether die Schichten häufig nur unvollkommen und langsam trennen. Beim Verdunsten des Aethers bleibt eine fettige, schwach nach Vanille riechende Masse zurück, die zum Theil auch in absolutem Alkohol löslich war und durch diesen von einem schmierigen, stark gefärbten Rückstande getrennt werden konnte; der Verdunstungsrückstand wurde abermals in Aether gelöst, nach dem Entweichen desselben wieder mit Alkohol ausgezogen und diese Behandlung mehrmals wiederholt. Die nun zurückbleibende, ziemlich helle Masse war keineswegs einheitlich, sondern bestand aus verschiedenen, ungleiche Löslichkeit in Aether zeigenden Gemengtheilen; beim Verdunsten der ätherischen Lösung schied sich stets ein Theil derselben zuerst, und wie es schien, theilweise in krystallinischer Form aus, während ein anderer noch gelöst blieb. Da die Farbstoffe und Verunreinigungen sichtlich immer mehr in den sich zuerst ausscheidenden Antheil übergingen, konnte durch öftere Wiederholung dieser Operation, welche, wie alle vorigen, stets in der Kälte vorgenommen wurde, schliesslich eine ziemlich farblose ätherische Lösung gewonnen werden, welche allerdings nur mehr den kleinsten Theil der ursprünglichen löslichen Substanzen enthielt. Der Rückstand derselben, nach dem Abdunsten des Aethers, wurde in Alkohol aufgenommen und nach Streckers's Vorschrift[1]) mit salzsaurem, alkoholischem Platinchlorid versetzt; es schied sich eine dunkelgelbe Platinverbindung aus, deren grösserer Theil sich in Aether löslich erwies und durch mehrmaliges Fällen aus ätherischer Lösung mit Alkohol gereinigt und entfärbt werden konnte. Ein Theil derselben wurde zur Analyse benutzt, der Rest, nach Strecker's Verfahren, in ätherischer Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt; der nach dem Verdunsten des Filtrates verbleibende Rückstand in Aetheralkohol gelöst, von der Salzsäure durch Silberoxyd und von einer kleinen in Lösung gegangenen Menge des letzteren durch etwas Schwefelwasserstoff befreit und dann der Abscheidung durch Verdunstung überlassen. Es hinterblieb eine schwach gelbliche, wachsglänzende Masse, die sich leicht in Alkohol und Aether löste und mit Wasser allmählig zu einem Schleim aufquoll, ohne, wie es scheint, sich wirklich aufzulösen; dieses Verhalten entspricht vollkommen dem für die Lecithine beschriebenen.

Um weiteren Aufschluss über die Natur des Körpers zu erhalten, wurde derselbe mit Barythydrat gekocht, wobei die Lecithine bekanntlich in Fettsäure, Glycerinphosphorsäure und eine organische Base zerfallen. Das unlösliche Barytsalz wurde in Salzsäure gelöst; beim Ausschütteln mit Aether nahm dieses eine Fettsäure auf, deren durch

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 148. 77.

Verseifen gebildetes Kalisalz mit Bleiacetat einen weissen, fast gänzlich in Aether löslichen Niederschlag gab, die also jedenfalls zum weit überwiegenden Theile aus Oelsäure bestand, worauf auch der Barytgehalt des Salzes (22.2 pCt., berechnet 21.89 pCt.) hinweist. Das vom Baryt befreite Filtrat wurde in drei Theile getheilt; der erste wurde abgedampft und calcinirt, wobei in der Asche eine grosse Menge Phosphorsäure nachgewiesen werden konnte, der zweite unter Zusatz von saurem Natriumsulfat concentrirt, wobei ein heftiger Acroleïngeruch auftrat, so dass hierdurch die Gegenwart von Glycerinphosphorsäure sicher gestellt ist; aus der restlichen Hauptmenge des Filtrates konnte mittelst Goldchlorid das charakteristische, in goldgelben Blättchen krystallisirende, schwer lösliche Golddoppelsalz des Betaïns, $C_5H_{11}NO_2 . HCl . AuCl_3$ (mit 42.95 pCt. Gold, berechnet 43.10 pCt.) gewonnen werden.

Aus den angeführten Ergebnissen, im Zusammenhange mit Scheibler's Beobachtungen, denen gegenüber dieselben nur als durchaus bestätigend anzusehen sind, würde demnach hervorgehen, dass das Lecithin der Zuckerrübe aus Oelsäure, Glycerinphosphorsäure und Betaïn aufgebaut ist; vorausgesetzt, dass man die Art des Aufbaues für analog mit jener des gewöhnlichen Lecithins annimmt, wäre die einfachste Formel eines solchen Körpers $C_{44}H_{82}O_9PN$, und sein Zerfall würde nach der Gleichung $C_{44}H_{82}O_9PN + 4H_2O = 2C_{18}H_{34}O_2 + C_3H_9PO_6 + C_5H_{13}NO_3$ erfolgen. Die Bestätigung dieser Formel durch eine vollständige Analyse steht allerdings aus, da die Vornahme derselben, theils weil Kennzeichen vollkommener Reinheit der Substanz ermangelten, theils weil dieselbe höchst hygroskopisch war, kein entsprechendes Ergebniss verhiess; es wurde nur der Phosphorgehalt bestimmt und zu 3.56 pCt. gefunden, während sich nach obiger Formel 3.88 pCt. berechnen würde. Ausserdem wurde noch der Platingehalt des Platinates ermittelt, welches in reiner Form gelbe, in Aether leicht vollkommen lösliche Flocken bildete; die Formel $(C_{44}H_{81}O_8PNCl)_2 . PtCl_4$, welche der des Lecithinchloroplatinates analog ist, erfordert 10.00 pCt. Platin, gefunden wurden 9.52 pCt. Diese Daten können selbstverständlich nicht als Beweise obiger hypothetischer Formel gelten.

Der zweite der erwähnten Versuche wurde in ganz analoger Form angestellt, und äusserlich mit demselben Resultate; beim Kochen mit Barythydrat wurde jedoch einerseits Fettsäure erhalten, deren Bleisalz zu einem beträchtlichen Theile in Aether unlöslich war, die also neben Oelsäure auch andere fette Säuren in erheblicher Menge enthielt, andrerseits eine Base, deren in langen, in heissem Wasser sehr leicht löslichen Prismen krystallisirendes Golddoppelsalz 44.32 pCt. Gold enthielt und sich als Chloraurat des Cholins, $C_5H_{14}NOCl . AuCl_3$, erwies, während Betaïn, wenigstens in isolirbarer Menge, nicht vor-

handen war. Das Goldsalz (für das sich Au = 44.46 pCt. berechnet) bildete hell goldgelbe lange Nadeln und löste sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, etwas auch in kaltem Wasser. Dieser Befund lässt sich mit dem des ersten Versuches nicht leicht vereinigen, und ich enthalte mich diesbezügliche Hypothesen vorzubringen, von denen die naheliegendste wohl die wäre, anzunehmen, dass die Lecithine ebenso wie wechselnde Säurebestandtheile (Oelsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure) auch verschiedene basische Gruppen enthalten können. Auf den sehr variablen, durch Rasse, Standort und Vegetationsbedingungen bestimmten Betaïngehalt der Rüben hat bereits Scheibler aufmerksam gemacht, und es wäre nicht unmöglich, dass unter gewissen Bedingungen das Betaïn durch das ihm so nahe verwandte und durch Oxydation direct in Betaïn überführbare Cholin vertreten würde. Es ist bemerkenswerth, dass im Baumwollsamen (welcher bekanntlich auch viel Raffinose enthält) gleichfalls Betaïn[1]) und Cholin[2]) aufgefunden wurden, was wohl, wie Scheibler auch bereits erwähnte, kein blosser Zufall sein dürfte; ausserdem ist bekanntlich Cholin, und zwar identisch mit dem thierischen aus Galle, aus Häringslake u. dgl. als Bestandtheil verschiedener Pflanzen nachgewiesen worden; es findet sich z. B. im Mutterkorn[3]), in den Lupinen- und Kürbiskeimlingen[4]), im Bockshornsamen[5]), im indischen Hanf[6]), in den Bucheckern und Speisemorcheln[7]), im Hopfen und daher im Bier[8]), als Glykosid im Senfsamen u. s. w. Endlich scheint das Cholin auch in Melassen enthalten zu sein, zum mindesten habe ich einmal bei dem Versuche, aus der Elutionslauge einer Zuckerfabrik Betaïn darzustellen, unzweifelhaft Cholinchloroplatinat, $(C_5H_{14}NOCl)_2 . PtCl_4$, erhalten, welches gelbe, in Wasser sehr lösliche, in Alkohol unlösliche Krystalle bildete und 31.58 pCt. Platin enthielt, während die angeführte Formel 31.98 pCt. verlangt; ein Theil der Base wurde aus dem Platinat abgeschieden und in das Golddoppelsalz übergeführt, welches 44.52 pCt. Gold enthielt, während sich für $C_5H_{14}NOCl . AuCl_3$ ein Gehalt von 44.46 pCt. berechnet, so dass diese Analyse erheblich besser stimmt, als die des Platinates. Neben Cholin war jedoch auch Betaïn vorhanden; es sei bemerkt, dass sich diese Basen, wenn ihre Mengen nicht zu gering sind, mit Hülfe ihrer Chlorhydrate ziemlich

---

1) Böhm, Scheibler's Zeitschr. f. Zuckerind. 13, 107.
2) Ritthausen, Journ. pr. Chem. 30, 32.
3) Brieger, Zeitschr. phys. Chem. 11, 184.
4) Schulze, Zeitschr. phys. Chem. 11, 365.
5) Jahns, diese Berichte XVIII, 2520.
6) Jahns, Centralblatt 87, 1082.
7) Böhm, diese Berichte XIX, Ref. 38.
8) Griess und Harrow, diese Berichte XVIII, 717.

gut trennen lassen, Betaïnchlorhydrat bildet nämlich sehr schöne, luftbeständige Krystalle, während salzsaures Cholin höchst zerfliesslich ist; ähnlich verhält es sich auch mit den Sulfaten. — Die Anwesenheit von Cholin in der Melasse könnte insofern Bedenken erregen, als Melasse resp. Melassenschlempe zuweilen zu Fütterungszwecken dienen und Cholin, nach Mittheilungen von Brieger[1]) und von Böhm[2]), in grösseren Mengen schwach giftige Eigenschaften zeigt, auch, wie Schmidt und Weiss[3]) fanden, sowohl in freiem Zustande, als in Form von Salzen (Chlorhydrat, Lactat), unter dem Einflusse gewisser Mikroorganismen in das, um ein Molekül Wasser ärmere, stark giftige Neurin übergeht. Den Erfahrungen der grossen Praxis zufolge dürfte jedoch hier ebensowenig ein Grund zu Befürchtungen vorliegen, als etwa im Vorkommen des Cholins im Bier.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Rübe, neben dem lecithinartigen Körper, noch andere phosphorhaltige Stoffe enthält, welche aus dem mit Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. erschöpften Zellgewebe durch Alkalien ausgezogen werden können und jedenfalls den Nucleïnen sehr nahe stehen; die Zersetzungsproducte derselben, die Xanthinkörper, finden sich auch fast vollzählig in der Melasse und gehen bei der fractionirten Fällung mit Phosphorwolframsäure, auf deren Wichtigkeit schon Scheibler aufmerksam gemacht hat, mit in die Niederschläge ein. Diesbezügliche Beobachtungen, die ich ebenfalls schon vor längerer Zeit begonnen hatte und vorerst nicht weiter zu verfolgen Gelegenheit habe, sollen demnächst mitgetheilt werden.

---

655. Ernst Hantke: Ueber *o*-Kresolsulfonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 26. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bekanntlich entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol bei gewöhnlicher Temperatur in der Hauptsache *o*-Phenolsulfonsäure, bei höherer Temperatur, etwa bei 90—100^0, nur *p*-Phenolsulfonsäure[4]), die sich auch aus *o*-Phenolsulfonsäure[5]) beim Erhitzen mit Schwefelsäure bis auf 100^0 bildet. Ich nahm mir vor, festzu-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1137.

[2]) Diese Berichte XIX, Ref. 38.

[3]) Centralblatt 87, 1345.

[4]) Diese Berichte II, 330.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 205, 64.

stellen, ob auch aus den Homologen des Phenols je nach der Temperatur verschiedene Sulfonsäuren erhalten werden, und namentlich, ob auch hier die eine Sulfonsäure durch nachträgliches Erhitzen mit Schwefelsäure in die andere übergeführt werden kann.

Zu dem Zweck habe ich zunächst das Verhalten des *o*-Kresols gegen Schwefelsäure untersucht.

Reines *o*-Kresol wurde in Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbade 5—6 Stunden erhitzt. Die daraus gewonnene Sulfonsäure war nicht durch Krystallisation von der überschüssigen Schwefelsäure zu trennen.

Das Baryumsalz, $(C_7H_7SO_4)_2Ba$, krystallisirte nicht. Aus heissem Alkohol schied es sich beim Erkalten als weisses Pulver ab. Beim Kochen seiner Lösung mit Barythydrat entstand ein in kleinen Warzen krystallisirendes basisches Baryumsalz, $C_6H_3CH_3ObaSO_3ba + 2H_2O$, — kurz, die Sulfonsäure stimmte durchaus mit derjenigen überein, welche Engelhardt und Latschinoff[1]) schon auf gleiche Weise dargestellt haben.

Das Kaliumsalz, $C_7H_7SO_4K + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirte bei langsamem Verdunsten in schönen Prismen. Engelhardt und Latschinoff erhielten es nicht krystallinisch, dagegen beschrieb Hayduck[2]) dasselbe, meiner Beobachtung entsprechend, als mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser krystallisirend, und zwar gewann er die betreffende Sulfonsäure aus *o*-Amido-*p*-Sulfonsäure, deren Identität mit der Engelhardt' und Latschinoff'schen er bewiesen hat.

Durch Behandeln von *o*-Kresol mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich eine Sulfonsäure, die sich sofort als verschieden von der in der Hitze entstandenen zu erkennen gab.

Ihr Baryumsalz, $(C_7H_7SO_4)_2Ba$, krystallisirt in schönen, grossen, weissen Blättchen ohne Krystallwasser und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Es unterscheidet sich also wesentlich von dem Salz der anderen Säure. Aber auch von dem Salz der von Gerver[3]) dargestellten Sulfonsäure ist es in Krystallwassergehalt, Krystallform und Löslichkeitsverhältniss verschieden.

Das Kaliumsalz, $C_7H_7SO_4K$, ist sehr leicht löslich in Wasser und konnte aus verdünnter weingeistiger Lösung in schönen perlmutterglänzenden Blättchen erhalten werden. Es enthält kein Krystallwasser.

Das Kupfersalz, $(C_7H_7SO_4)_2Cu + 5H_2O$, krystallisirt bei langsamem Verdunsten in anscheinend monoklinen Tafeln.

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1869, 621.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 174, 346.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 169, 386.

Es gelang auch, die aus dem Baryumsalz durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure frei gemachte Sulfonsäure durch Verdunsten im Exsiccator in leicht zerfliesslichen Nadeln krystallisirt zu erhalten. Die in der Wärme dargestellte Sulfonsäure krystallisirte selbst im Vacuum nicht.

Ausser diesen unterscheidenden Punkten zeigen die Säuren noch in ihren Baryumsalzen zwei charakteristisch unterscheidende Reactionen; nämlich:

	Baryumsalz der bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Säure	Baryumsalz der in der Wärme dargestellten Säure
giebt beim Kochen mit Barytwasser	starke Abscheidung des basischen Baryumsalzes	keine Abscheidung
giebt mit essigsaurem Blei	bei längerem Schütteln einen amorphen Niederschlag.	keinen Niederschlag.

Aus der letzten Mutterlauge war das Baryumsalz der bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Sulfonsäure nicht krystallisirt zu erhalten und zeigte dieselbe die Reactionen des Baryumsalzes der anderen Säure. Auch im Kaliumsalz erwies sich die Mutterlauge mit der in der Wärme gewonnenen Säure identisch.

Bei gewöhnlicher Temperatur entstehen also beide Säuren.

Die nur in der Kälte entstehende Sulfonsäure erwies sich in ihrem Verhalten als identisch mit der von Nevile und Winther[1]) beschriebenen Sulfonsäure. Wie diese bildet sie leicht zerfliessliche Krystalle, zersetzt sich schon bei Erhitzung über 100° und liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure das Dinitrokresol vom Schmelzpunkt 85—86°. Die von Nevile und Winther dargestellte Sulfonsäure hat die Constitution $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{O}HS\overset{5}{O}_3H$, da sie aus der Amidotoluolsulfonsäure $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{N}H_2S\overset{5}{O}_3H$ durch Diazotirung gewonnen ist.

Beim Schmelzen meines Kaliumsalzes mit Aetzkali resultirte in der Hauptsache Salicylsäure neben sehr geringen Mengen einer Dioxybenzoësäure, die nicht rein erhalten werden konnte und in Folge dessen keinen genauen Schmelzpunkt gab. Sie wurde bei 196° weich und zersetzte sich, gab mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, so dass man aus diesen Eigenschaften die Dioxysäure für die Hydrochinoncarbonsäure[2]) von der Constitution $C_6H_3\overset{1}{C}O_2H\overset{2}{O}H\overset{5}{O}H$ halten dürfte.

[1]) Diese Berichte XIII, 1946.

[2]) Diese Berichte XIV, 1988.

Auch hiernach wäre die Sulfonsäure mit der von Nevile und Winther dargestellten Säure identisch und nicht mit der von Gerver[1]) gewonnenen Sulfonsäure von der Constitution $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{O}HS\overset{3}{O}_3H$, mit welcher meine Säure auch in dem Verhalten des Baryumsalzes, wie schon oben erwähnt, nicht übereinstimmt.

Die in der Wärme dargestellte Sulfonsäure ist schon durch ihre Darstellungsweise wie durch das Verhalten ihrer Baryumsalze als übereinstimmend mit der Engelhardt' und Latschinoff'schen[2]) charakterisirt, deren Identität Hayduck[3]) mit der seinigen nachgewiesen hat. Sie besitzt also die Constitution $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{O}HS\overset{4}{O}_3H$. Für diese Constitution spricht auch die in der Kalischmelze allerdings in sehr geringen Mengen erhaltene Dioxybenzoësäure, — hauptsächlich entstand bei diesem Process wiederum Salicylsäure neben etwas Kresol. Die Dioxysäure gab mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung und schmolz noch nicht bei 200°, zersetzte sich aber dann, so dass sie jedenfalls die Säure[4]) von der Constitution $C_6H_3\overset{1}{C}O_2H\overset{2}{O}H\overset{4}{O}H$ war.

Nach dem Gesagten bildet sich also bei gewöhnlicher Temperatur bei *o*-Kresol-*m*-Sulfonsäure, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{O}HS\overset{5}{O}_3H$, neben geringen Mengen *o*-Kresol-*p*-Sulfonsäure, bei höherer Temperatur aber nur die *o*-Kresol-*p*-Sulfonsäure, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{O}HS\overset{4}{O}_3H$.

Schon die Darstellung der *o*-Kresol-*p*-Sulfonsäure durch Auflösen von *o*-Kresol in Schwefelsäure und Erhitzen der Lösung liess vermuthen, dass auch die bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Sulfonsäure durch Erhitzen in die andere übergehe. Um dies ausser Zweifel zu stellen, wurde die freie Säure $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{O}HS\overset{5}{O}_3H$ in möglichst concentrirter wässeriger Lösung 8 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Es entstand hierbei eine Sulfonsäure, deren Baryumsalz nicht krystallisirte, mit Barythydrat gekocht keine Abscheidung und mit essigsaurem Blei versetzt keinen Niederschlag gab, so dass, wenn sich hierbei eine Monokresolsulfonsäure gebildet hatte, diese die *o*-Kresol-*p*-Sulfonsäure war. Dafür sprachen auch das Kalium- und das basische Baryumsalz. Monosulfonsäure war es, denn die Baryumbestimmung ergab 26.63 pCt. Baryum; berechnet für Baryum ist 26.81 pCt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 169, 386.
[2]) Zeitschrift für Chemie 1869, 621.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 174, 346.
[4]) Diese Berichte XIII, 2360.

Während es beim Uebergange der Ortho- in die Para-Phenolsulfonsäure nicht zu entscheiden ist, ob die Hydroxyl- oder die Sulfongruppe die Verschiebung erleidet, ist bei dem Uebergang der einen *o*-Kresolsulfonsäure in die andere nur die Deutung möglich, dass die Sulfongruppe die wandernde ist.

Mit den entsprechenden Untersuchungen der beiden anderen Kresole bin ich noch beschäftigt.

656. H. v. Pechmann: Ueber die Spaltung der Nitrosoketone.

(Eingegangen am 1. Dezember.)

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

Zur vorläufigen Ergänzung meiner kurzen Mitteilung über die Bildungsweise des Diacetyls und seiner Homologen[1]) erlaube ich mir, Folgendes nachzutragen.

Victor Meyer hat bekanntlich gezeigt, dass die Oxime durch Einwirkung von Säuren in Aldehyd oder Keton und Hydroxylamin zerlegt werden. Schramm[2]) hat daraufhin Versuche angestellt, Nitrosoketone, speziell das Nitrosomethylaceton, einer analogen Spaltung zu unterwerfen und es gelang ihm dabei, zwar Hydroxylamin, nicht aber das erwartete zweite Spaltungsproduct, das Diacetyl, zu erhalten. Mit den Eigenschaften dieses interessanten Körpers einmal vertraut, habe ich, trotz der scheinbar zuverlässigen Angaben Schramm's, dessen Versuche wiederholt und dabei gefunden, dass die fetten Nitrosoketone beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in demselben Sinne wie die Oxime gespalten werden und dabei Hydroxylamin und Diketon liefern. Auch das Nitrosoaceton zeigt dieses Verhalten und liefert bei geeigneter Behandlung den Aldehyd der Brenztraubensäure als gelbes, flüchtiges Oel. Es ist übrigens, einer Beobachtung von Dr. M. Philip zufolge, gar nicht nöthig, das Nitrosoketon behufs seiner Umwandlung in Diketon zu isoliren. Wenn die Flüssigkeit, welche man dadurch erhält, dass man eine alkalische Lösung von Methylacetessigäther nach 24stündigem Stehen mit Natriumnitrit und Schwefelsäure versetzt, mit viel Schwefelsäure der Destillation unter-

[1]) Diese Berichte XX, 3162.
[2]) Diese Berichte XVI, 177.

worfen wird, so resultirt ein gelbes Destillat, in welchem grosse Mengen von Diacetyl enthalten sind.

Während demnach die Nitrosoketone der Fettreihe durch einfache Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure direct in die entsprechenden Diketoverbindungen verwandelt werden können, gelingt es den bis jetzt vorliegenden Versuchen zufolge kaum, nach diesem Verfahren eine analoge Spaltung aromatischer Nitrosoketone zu erzielen.

Durch diese Beobachtungen über die directe Bildungsweise fetter Diketone aus Nitrosoketonen wird die in der 1. Mittheilung über das Diacetyl beschriebene Darstellungsmethode dieser Verbindung, welche auf der successiven Anwendung von Bisulfit und Schwefelsäure beruht, vorläufig nicht modifizirt, da letzteres Verfahren bis jetzt immer die besten Ausbeuten an reinem Doppelketon geliefert hat.

Zum Schluss soll nicht unerwähnt bleiben, dass eine von der vorstehenden gänzlich verschiedene Bildungsweise des Diacetyls vor kurzer Zeit anscheinend von Fittig und Daimler[1]) beobachtet wurde; indem das von denselben aus der Ketipinsäure durch trockne Destillation gewonnene Spaltungsproduct wohl nichts anderes als Diacetyl war.

---

657. Richard Anschütz: Ueber die Bildung von Anilsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. December.)

Die seither wenig untersuchten Anilsäuren zweibasischer Säuren haben durch die Entdeckung des Uebergangs von Maleïnanil in Fumaranilsäure eine neue Bedeutung gewonnen. Die neuerdings von mir aufgefundene Bildungsweise von Anilsäuren zweibasischer Säuren besteht in der directen Vereinigung der in einem indifferenten Lösungsmittel gelösten Anhydride zweibasischer Säuren mit der äquimolecularen Menge Anilin. Meist wurden Anhydrid und Anilin in trockenem Aether gelöst und die Lösungen vermischt, in vielen Fällen scheidet sich die Anilsäure nach einiger Zeit fast vollständig ab; ebenso wie Anilin reagiren anscheinend andere primäre und secundäre Amine. Im hiesigen chemischen Institut wird diese einfache Reaction zur Zeit auf ihre mögliche Verallgemeinerung hin geprüft.

---

[1]) Diese Berichte XX, 203.

Nach derselben erhielt ich aus Maleïnsäureanhydrid und Anilin quantitativ Fumaranilsäure:

$$\begin{array}{l} CH.CO \\ \| \\ CH.CO \end{array}\!\!>O + C_6H_5NH_2 = \begin{array}{l} CH.CONH.C_6H_5 \\ \| \\ CH.COOH \end{array}$$

identisch mit der vor Kurzem von Hrn. Wirtz und mir aus Maleïnanil mit Barythydrat erhaltenen Säure. Ich lege besonderen Werth darauf, dass bei der Bildung der Anilsäure aus dem Anhydrid der Maleïnsäure jede thatsächliche Grundlage für die Annahme der intermediären Entstehung eines Abkömmlings der Bernsteinsäure fehlt.

Von den etwas genauer untersuchten, so gewonnenen Anilsäuren führe ich noch die Phtalanilsäure an und die von Hrn. Bendix aus dem Diphenylbernsteinsäureanhydrid erhaltene Anilsäure. Mit dem Studium der Einwirkung von Anilin auf die beiden Dimethylbernsteinsäureanhydride ist Hr. Gillet beschäftigt.

Ferner erhielt ich gemeinschaftlich mit Hrn. Reuter aus Citraconsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid die entsprechenden Anilsäuren.

Die aus Citraconsäureanhydrid entstehende Mesaconanilsäure schmilzt bei 152—153°, sie ist identisch mit dem Product, das sich beim Stehen einer wässerigen Lösung von Monoanilincitraconat neben Citraconanil abscheidet.

Die aus Itaconsäureanhydrid und Anilin erhaltene Anilsäure schmilzt bei 151—151.5° und ist verschieden von der von Gottlieb beim Erhitzen von Itaconsäure und Anilin, sowie von Michael durch Kochen einer wässerigen Lösung von Monoanilinitaconat dargestellten Anilsäure, die auch nach unseren Beobachtungen bei 189—190° schmilzt. Die eingehende Untersuchung der beiden aus Itaconsäure erhaltenen Anilsäuren, die, den von Hrn. Reuter ausgeführten Analysen nach, beide die empirische Formel: $C_{11}H_{11}NO_3$ besitzen, ist noch nicht abgeschlossen.

Da eben von verschiedenen Seiten über die Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure gearbeitet wird, so habe ich mich entschlossen, die obigen so wenig abgerundeten Versuchsresultate zu veröffentlichen, mit der Bitte an die Fachgenossen, mir die Untersuchung der Anilide der Fumar- und Maleïnsäure, sowie verwandter zweibasischer Säuren noch für einige Zeit überlassen zu wollen.

Ich möchte noch erwähnen, dass ich bei der Destillation von Monoanilinmalat unter stark vermindertem Druck einige neue Beobachtungen machen konnte, mit deren analytischer Ausarbeitung ich noch beschäftigt bin. Das Studium der Umwandlungsproducte von Maleïnanil und Fumaranilsäure mit Wasser und mit Barythydrat ist abgeschlossen. Die schon vor einigen Jahren gemeinschaftlich mit

meinem Collegen Sanger begonnene Untersuchung des Verhaltens der beiden Dibrombernsteinsäuren gegen Kaliumpermanganat habe ich wieder aufgenommen und auch das Verhalten der Aether dieser Säuren gegen Silbersalze einbasischer Säuren geprüft. Ich hoffe, in Bälde an anderer Stelle die bei der Verfolgung der aufgezählten Reactionen gesammelten analytischen und experimentellen Daten ausführlich mittheilen zu können.

Bonn, den 27. November 1887.

---

658. Th. Zincke und C. Gerland: Ueber die Einwirkung von Brom auf Diamido-α-naphtol II.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 2. December).

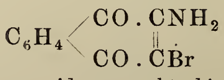
Wie wir bereits in unserer ersten Mittheilung[1]) angedeutet haben, sind die dort beschriebenen, aus dem Amido-α-naphtochinonimid (Diimidonaphtol) erhaltenen vier Verbindungen der Einwirkung von Brom unterworfen worden.

Wir hofften auf diese Weise, indem wir die Bildung von Zwischenproducten erwarteten, sowohl die Entstehung des Tribromids $C_{10}H_6Br_3NO_3$ aus dem Amidonaphtochinonimid als auch die des Dibromids $C_9H_4Br_2O_2$ aufklären zu können.

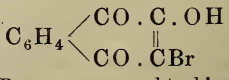
Für die Tribromverbindung haben wir auf Grund der glatten Spaltung derselben in Bromoform und Phtalimid die Formel: $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\text{———}CBr_3\\ C(NH).COOH\end{smallmatrix}$ angenommen, während uns für das Dibromid die Formel $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\ CO\end{smallmatrix}>CBr_2$ als die wahrscheinlichste erschien. Wir dachten uns dasselbe aus einem Zwischenproduct

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.COOH\\ CO.CBr_3\end{matrix}$$

durch Abspaltung von Kohlensäure und Bromwasserstoff entstanden und hofften nun aus den beiden folgenden Verbindungen



Bromamido-α-naphtochinon



Bromoxy-α-naphtochinon

---

[1]) Diese Berichte XX, 1510.

durch gemässigte Einwirkung von Brom[1]) zu diesem Zwischenproduct zu gelangen. Andererseits erwarteten wir aus den Verbindungen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO - C.NH_2\\ \quad\quad\;\; \| \\ C(NH)CBr\end{array}\right. \qquad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO \text{ — } C.OH\\ \quad\quad\quad\;\; \| \\ C(NH).CBr\end{array}\right. ,$$

Bromamido-α-naphtochinonimid Bromoxy-α-naphtochinonimid[2])

Zwischenproducte zum Tribromid $C_{10}H_6Br_3NO_3$ entstehen zu sehen, aus denen dann folgen konnte, ob die oben gegebene Formel die richtige sei oder ob nicht der Ausdruck $C_6H_4<\begin{array}{l}CO.COOH\\ C(NH).CBr_3\end{array}$ in Betracht gezogen werden müsse. Die Spaltung in Bromoform und Phtalimid ist auch bei dieser Auffassung verständlich; als erstes Product müsste dann

$$C_6H_4<\begin{array}{l}CO.COOH\\ C(NH).OH\end{array} \quad \text{resp.} \quad C_6H_4<\begin{array}{l}CO.COOH\\ CO.NH_2\end{array}$$

entstehen, welches in $C_6H_4<\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}>NH$ und $HCOOH$ (CO und H_2O) zerfallen würde.

Die in der angegebenen Richtung angestellten Versuche haben diese Voraussetzungen zunächst nicht bestätigt, sie haben aber verschiedene interessante Resultate ergeben, so dass wir hoffen dürfen, die noch offenen Fragen ohne Schwierigkeit erledigen zu können.

Eine Verbindung $C_6H_4<\begin{array}{l}CO.COOH\\ CO.CBr_3\end{array}$ entsteht in irgend erheblicher Menge weder aus dem Bromamido-α-naphtochinon noch aus dem Bromoxy-α-naphtochinon; beide Derivate liefern beim Behandeln mit Brom in essigsaurer Lösung als Hauptproduct eine Dibromverbindung: $C_{10}H_6Br_2O_4$, welcher wir auf Grund des hernach zu besprechenden Verhaltens die Formel:

$$C_6H_4<\begin{array}{l}CO.C(OH)_2\\ \quad\quad\;\vdots\\ CO.CBr_2\end{array}$$

beilegen.

Aus den beiden Imidoverbindungen

$$C_6H_4<\begin{array}{l}CO \text{——} C.NH_2\\ \quad\quad\quad\;\; \vdots\\ C(NH)\,CBr\end{array} \quad \text{und} \quad C_6H_4<\begin{array}{l}CO \text{ — } C.OH\\ \quad\quad\quad\;\; \vdots\\ C(NH).CBr\end{array}$$

entsteht auch bei gemässigter Einwirkung des Broms als Haupt-

---

[1]) Bei der Darstellung des Tribromids $C_{10}H_6Br_3NO_3$ und des Dibromids $C_9H_4Br_2O_2$ aus Amido-α-naphtochinonimid, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO.C.NH_2\\ \quad\quad\; \| \\ C(NH)CH\end{array}\right.$ wurde stets mit einem grösseren Ueberschuss von Brom und bei höherer Temperatur gearbeitet (diese Berichte XVII, 720).

[2]) In der ersten Mittheilung ist diese Verbindung aus Versehen Bromoxy-α-naphtochinonoximid genannt worden.

product das mehrfach erwähnte Tribromid $C_{10}H_6Br_3NO_3$ neben beträchtlichen Mengen des Dibromids $C_9H_4Br_2O_2$; irgend welche Körper, welche als Zwischenproducte hätten angesehen werden können, haben wir nicht beobachtet.

Für das Tribromid $C_{10}H_6Br_3NO_3$ wird somit die Formel: $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.COOH}{C(NH).CBr_3}$ wahrscheinlicher und die Bildung desselben aus dem Amido-α-naphtochinonimid: $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO - CNH_2}{C(NH).\dot{C}H}$ dürfte zunächt zu den gebromten Imidochinonen führen, welche sich dann weiter so umwandeln könnten, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:

I.	II.	III.
$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO - C.OH}{C(NH).\dot{C}Br}$	$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO - CO}{C(NH).CBr_2}$	$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.COOH}{C(NH).CBr_3}$.

Verläuft in der That die Reaction so und kommt dem Tribromid wirklich die letztere Formel zu, so sollte auch in dem Dibromid $C_{10}H_6Br_2O_4$ unter dem Einfluss von Brom eine Sprengung des einen Kernes stattfinden und dasselbe in $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.COOH}{CO.CBr_3}$ übergehen, was aber nicht der Fall ist. Daraus darf man vielleicht schliessen, dass die Bildung des Tribromids auf eine andere Weise zu Stande kommt; eine bei dem Dibromid $C_9H_4Br_2O_2$ gemachte Beobachtung lässt es sogar nicht unmöglich erscheinen, dass in der Verbindung überhaupt kein Atomcomplex CBr_3 vorkommt (vergl. unten).

Von der Annahme eines Zwischenproductes $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CBr_3}{CO.COOH}$, durch dessen Zersetzung sich das Dibromid $C_9H_4Br_2O_2$ $\left(C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CBr_2\right)$ bilden könne, muss also vorläufig abgesehen werden; die Muttersubstanz für das letztere dürfte indessen in dem Dibromid $C_{10}H_6Br_2O_4$ vorliegen, welches durch ähnliche Umwandlungen, wie sie von Zincke und Fröhlich bei den β-Naphtochinonderivaten beobachtet worden sind, in die Verbindung $C_9H_4Br_2O_2$ übergehen kann. Wir kommen später auf diesen Punkt zurück.

Das Verhalten des Dibromids $C_{10}H_6Br_2O_4$ hat uns dann noch zur Darstellung der entsprechenden Chlorverbindung, sowie der Chlorbromverbindung veranlasst, welche leicht aus Chlor- resp. Bromoxynaphtochinon dargestellt werden können.

I. Einwirkung von Brom auf Bromamido-α-naphtochinonimid und Bromoxy-α-naphtochinonimid.

Wie bei der Einwirkung von Brom auf eine heisse, wässerige Lösung des Amidonaphtochinonimids, so entstehen auch hier

als Hauptproducte das Tribromid $C_{10}H_6Br_3NO_3$ und das Dibromid $C_9H_4Br_2O_2$. Die Einwirkung lässt man bei dem Bromamidonaphtochinonimid am besten in kalter essigsaurer oder salzsaurer Lösung vor sich gehen und behandelt das sich ausscheidende krystallinische Reactionsproduct mit Chloroform, worin das Dibromid leicht löslich ist. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man das Tribromid aus Toluol, Alkohol oder auch Salpetersäure (1.4) um, das Dibromid am besten zunächst aus Alkohol, dann aus Salpetersäure.

Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch verbrauchten 3 g Bromamidonaphtochinonimid 1.4 ccm Brom und lieferten 2.5 g Tribromid, während sich nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_7BrN_2O}_{\text{Bromamido-naphtochinonimid}} + 2Br_2 + 2H_2O = \underbrace{C_{10}H_6Br_3NO_3}_{\text{Tribomid}} + HBr + NH_4Br$$

1.3 ccm Brom und 5.1 g Tribromid berechnen, so dass also ein beträchtlicher Theil der angewendeten Substanz anderweitig verändert wird; im Wesentlichen entsteht aus diesem Theil das Dibromid $C_9H_4Br_2O_2$, jedenfalls aber nicht direct.

Was die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen angeht, so stimmen unsere Beobachtungen mit den Angaben von Kronfeld ziemlich überein, den Schmelzpunkt des Dibromids fanden wir etwas höher, bei 176°.

Die Einwirkung von Brom auf das Bromoxynaphtochinonimid verläuft am besten bei Gegenwart von Wasser; als Hauptproduct entsteht das Tribromid nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_6BrNO_2}_{\text{Bromoxynaphto-chinonimid}} + 2Br_2 + 2H_2O = \underbrace{C_{10}H_6Br_3NO_3}_{\text{Tribromid.}} + 2HBr$$

Gleichzeitig bildet sich auch Dibromid, $C_9H_4B_{12}O_2$, neben kleineren Mengen einer dritten bromhaltigen Verbindung, welche bei 130° schmilzt.

Beide entstehen hier wahrscheinlich aus Bromoxynaphtochinon, in welches das Imid sehr leicht übergehen kann.

II. Einwirkung von Brom auf Bromamidonaphtochinon und Bromoxynaphtochinon.

Aus dem Bromamidonaphtochinon sind durch Einwirkung von Brom nicht weniger als vier verschiedene bromhaltige Körper erhalten, von denen jedoch nur einer in grösserer Menge auftritt, nämlich das Dibromid $C_{10}H_6Br_2O_4$, während die drei anderen in sehr geringen Quantitäten sich bilden; den einen konnten wir als Dibromid $C_9H_4B_2O_2$ identificiren, die anderen sind vorläufig unberücksichtigt geblieben.

Zur Darstellung der Dibromverbindung $C_{10}H_6Br_2O_4$ suspendirt man das Bromamidonaphtochinon in 50procentiger Essigsäure und fügt unter Umschütteln Brom hinzu, bis Lösung erfolgt; beim Stehen derselben scheiden sich bald feine, blassgelbe Nadeln in reichlicher Menge ab, welche am besten durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Essigsäure mit Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht gereinigt werden. Anfangs benutzten wir Benzolbenzin, doch tritt bei Anwendung dieses Lösungsmittels leicht eine Zersetzung ein, indem sich Bromoxynaphtochinon (196.5 Schmp.) bildet.

Die Verbindung krystallisirt in schönen, mattweissen Nadeln, welche bei 114—115° unter Gelbfärbung und Zersetzung schmelzen; sie ist in Alkohol, Chloroform, Benzol leicht löslich, weniger leicht in Benzin oder Ligroïn, Alkali löst sie mit gelblicher Farbe, ohne dass Geruch nach einem gebromten Methan sich zeigt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Ber. für $C_{10}H_6Br_2O_4$
C	34.92	34.18	—	—	34.28 pCt.
H	2.15	2.19	—	—	1.71 »
Br	—	—	44.94	45.00	45.71 »

Die Bildung des Dibromids kann empirisch durch die Gleichung

$$\underbrace{C_{10}H_6BrNO_2}_{\text{Bromamidonaphtochinon}} + Br_2 + H_2O = C_{10}H_6Br_2O_4 + NH_4Br$$

ausgedrückt werden, wonach 1 Th. des Bromamidonaphtochinons 1.39 Th. des Dibromids hätte liefern müssen, während thatsächlich 1.13 Thl. erhalten wurden. Die Menge des verbrauchten Broms betrug aber fast immer doppelt soviel, als sich nach obiger Gleichung berechnet.

Ganz in derselben Weise wie Bromamidonaphtochinon verhält sich Bromoxynaphtochinon gegen Brom. In essigsaurer Lösung damit behandelt entsteht als Hauptproduct das Dibromid $C_{10}H_6Br_2O_4$ neben kleinen Mengen der anderen oben erwähnten Körper.

Das Bromoxynaphtochinon ist nach verschiedenen Methoden leicht zugänglich und dürfte deshalb der geeignetste Ausgangspunkt zur Darstellung der Verbindung $C_{10}H_6Br_2O_4$ sind.

Verhalten des Dibromids, $C_{10}H_6Br_2O_4$. Dasselbe ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher es in Bromoxy-α-naphtochinon, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.C.OH \\ \| \\ CO.CBr\end{matrix}\right.$, übergeht; beim Erhitzen für sich, beim

Kochen mit Benzol, Toluol oder verdünntem Alkohol oder verdünntem Eisessig erfolgt dieser Uebergang, welcher durch die Gleichung

$$C_{10}H_6Br_2O_4 = C_{10}H_5BrO_3 + HBrO$$

ausgedrückt werden kann.

Bei Abwesenheit von Wasser, so z. B. beim Kochen mit absolutem Alkohol oder Eisessig, ist die Verbindung beständiger, namentlich beständig bei Gegenwart von Salpetersäure.

In alkoholischer Lösung mit Anilin behandelt, entsteht die später erwähnte Anilinverbindung des Bromoxynaphtochinons.

Die Zersetzung beim Kochen mit Benzin oder Toluol tritt wohl nur in Folge der Erhöhung der Temperatur ein, während bei Anwesenheit von Wasser das letztere eine Rolle spielen kann.

Dass bei der Zersetzung thatsächlich unterbromige Säure auftritt, folgt daraus, dass beim Erhitzen des Dibromids über seinen Schmelzpunkt die auftretenden farblosen Gase blaues Lackmuspapier sofort bleichen, ohne dass Röthung sich bemerkbar macht. In Jodkaliumlösung gebracht bewirkt das Dibromid Ausscheidung von Jod.

Sehr rasch tritt Zersetzung beim Kochen der Verbindung mit Wasser ein; es entweicht Kohlensäure, während das Wasser von entstandener Bromwasserstoffsäure eine stark saure Reaction zeigt und ein anscheinend einheitlicher Körper in gelben, bei 150—152° schmelzenden Blättchen sich abscheidet. Dieselben sind ein Gemenge von Bromoxynaphtochinon (196.5°) und Dibromid $C_9H_4Br_2O_2$ (176°) und kann das erstere leicht mit verdünnter Sodalösung ausgezogen werden.

Beide Verbindungen entstehen augenscheinlich immer annähernd in demselben Verhältniss, da bei verschiedenen Versuchen die gleichen Blättchen erhalten wurden; es verlaufen hier jedenfalls zwei Reactionen nebeneinander, bei denen auch die unterbromige Säure, welche bei der Bildung des Bromoxynaphtochinons auftritt, eine Rolle spielt; wir kommen zum Schluss auf dieselbe zurück.

Ueberführung der Verbindung $C_{10}H_6Br_2O_4$ in Chloroxynaphtochinon. Als wir die Untersuchung dieses Dibromids begannen, haben wir dasselbe für eine wirkliche Säure gehalten, entsprechend der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,COOH\\CO\,.\,CHBr_2\end{matrix}$, welche den Uebergang in Bromoxynaphtochinon unter Abspaltung von unterbromiger Säure ebenfalls leicht verstehen lässt. Für das Vorhandensein von COOH schien uns damals auch das Auftreten von Kohlensäure beim Ansäuern der alkalischen Lösung zu sprechen, während wir dasselbe jetzt auf eine Oxydation zurückführen.

Aus dem angegebenen Grunde wurde die Verbindung, um sie in Aether überzuführen, in methyl- und äthylalkoholischer Lösung mit

gasförmiger Salzsäure behandelt: in beiden Fällen resultirte ein und dasselbe Product, welches bei 215° schmolz, sich in kohlensaurem Natron mit rother Farbe löste und mit Anilin eine sehr schön krystallisirende Verbindung gab, welche der aus dem gewöhnlichen Bromoxy-α-naphtochinon erhaltenen in Aussehen und Verhalten durchaus glich; sie löste sich leicht in Alkali und aus der Lösung wurde die ursprüngliche Verbindung durch Säuren wieder ausgefällt. Der Schmelzpunkt der Anilinverbindung lag bei 183°, also fast 20° höher als der des bekannten Anilidobromoxynaphtochinons; wir glaubten demnach in dem bei 215° schmelzenden Körper ein isomeres Bromoxy-α-naphtochinon in Händen zu haben, eine Annahme, mit der die Ergebnisse der Analyse ausreichend in Einklang standen.

Die Analyse ergab folgendes:

I. 0.1682 g lieferten nach Carius behandelt 0.1224 g vermeintliches AgBr.

II. 0.1670 g ebenso 0.1212 g AgBr.

Ber. für $C_{10}H_5BrO_3$		Gefunden I.	Gefunden II.
Br	31.62	30.97	30.90 pCt.

Zweifelhaft wurden wir aber, als die Analyse des gut krystallisirenden und sorgfältig gereinigten Anilids Zahlen ergab, welche in keiner Weise zu einem Anilidobromnaphtochinon passten.

I. 0.1954 g gaben 0.0956 g vermeintliches AgBr.

II. 0.1554 g gaben 0.0753 AgBr.

III. 0.3360 g gaben bei 16° und 747.5 mm 13.6 ccm Stickgas.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
Br	24.39	20.82	20.89	— pCt.
N	4.27	—	—	4.64 »

Es drängte sich jetzt, da die bei 215° schmelzende Verbindung nur unter dem Einfluss von Salzsäure entstand, die Ueberzeugung auf, dass nichts anderes als gewöhnliches Chloroxy-α-naphtochinon vorlag. Die Analysen der Verbindung stimmen in der That damit überein; berechnet man das in obigen Analysen gefundene Halogensilber als Chlorsilber[1]), so ergiebt sich I. = 18.00, II. = 17.9 pCt., Zahlen welche ausreichend stimmen, wenn man daran denkt, dass das in der Filterasche befindliche Silber in Bromsilber verwandelt worden war und jetzt als Chlorsilber in Rechnung gezogen wird. Eine neue Analyse ergab 17.04 (0,161 g lieferten 0.1109 Chlorsilber), während sich 17.02 pCt. Chlor berechnen.

[1]) Beim Erhitzen im Chlorstrom blieb das Gewicht unverändert, es lag also Chlorsilber vor.

Auch die bei der Analyse der Anilidoverbindung gefundenen Zahlen stimmen auf Chlor berechnet ausreichend für ein Anilido-chlor-α-naphtochinon.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	12.54	12.10	12.15 pCt.

In den Eigenschaften und dem Verhalten weicht dagegen unsere Verbindung von dem zuerst von Knapp und Schultz[1]), dann von Plagemann[2]) untersuchten Anilidochlornaphtochinon in jeder Beziehung ab, während z. B. das letztere von Alkalien selbst in der Siedhitze nur langsam zerlegt wird, wird unsere Verbindung ebenso wie das von Baltzer[3]) aus Bromoxynaphtochinon dargestellte Anilid von verdünntem kaltem Alkali sofort zerlegt; beiden Verbindungen muss demnach eine andere Constitution zukommen.

Das ist nun in der That der Fall; weder aus dem Chlor- noch aus dem Bromoxynaphtochinon lassen sich durch Kochen mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung Anilidoverbindungen darstellen; die entstehenden, grosse, gut ausgebildete, tiefrothe Prismen bildenden Körper sind Additionsproducte, also Salze jener Naphtochinonderivate; erst bei bedeutend höherer Temperatur bilden sich Anilidoverbindungen, aber auch dann nur in geringer Menge, so dass man dieselben aus dem Dichlor- resp. Dibromnaphtochinon darstellen muss[4]).

Die oben erwähnte Verbindung muss also durch die Formel: $C_{10}H_5Cl(OH)O_2 . C_6H_5NH_2$ ausgedrückt werden, welche verlangt: $Cl = 11.77 . N = 4.64$ während die Analysen 12.10 und 12.15 Chlor neben 4.64 Stickstoff ergeben haben. Das Plus im Halogen wird auch hier wieder durch das Bromsilber der Filterasche verursacht.

Sehr leicht werden diese Additionsproducte auch durch Säuren zerlegt, sie nehmen sofort eine gelbe Farbe an; beim Erhitzen im Wasserstoffstrom entweicht schon bei 100° Anilin während sie im Capillarrohr ohne Zersetzung bis zum Schmelzen erhitzt werden können.

Was die Bildung des Chloroxynaphtochinons aus dem Dibromid $C_{10}H_6Br_2O_4$ angeht, so muss man annehmen, dass zunächst durch Zersetzung desselben Bromoxynaphtochinon entsteht, und dass dieses dann durch die Salzsäure in Chloroxynaphtochinon über-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 210, 189.

[2]) Diese Berichte XV, 484.

[3]) Diese Berichte XIV, 1902.

[4]) Wir haben zum Vergleich aus dem Dibromnaphtochinon die Amidoverbindung dargestellt, dieselbe gleicht durchaus dem Amidochlornaphtochinon, schmilzt aber bei 185—186°.

geführt wird. In der That lässt sich, wie wir durch Versuche festgestellt haben, Bromoxynaphtochinon in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Salzsäure vollständig in Chloroxynaphtochinon überführen[1]).

An einen directen Austausch von Chlor gegen Brom ist bei dieser Reaction natürlich nicht zu denken; man wird entweder annehmen müssen, dass die Hydroxylgruppe mit der Salzsäure reagirt, und als Zwischenproduct ein Chlorbromderivat $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO.CBr \\ \| \\ CO.CCl \end{smallmatrix}$ entsteht, welches das Brom dann gegen Hydroxyl austauscht oder was viel wahrscheinlicher ist, eine Addition von Salzsäure und spätere Abspaltung von Bromwasserstoff annehmen, wie dieses die folgenden Formeln ausdrücken:

$$\underbrace{C_6H_4\langle\begin{matrix} CO.CBr \\ \| \\ CO.COH \end{matrix}}_{\text{Bromoxynaphtochinon}} \qquad \underbrace{C_6H_4\langle\begin{matrix} CO.CBrCl \\ | \\ CO.CH.OH \end{matrix}}_{\text{Additionsproduct}} \qquad \underbrace{C_6H_4\langle\begin{matrix} CO.CCl \\ \| \\ CO.COH \end{matrix}}_{\text{Chloroxynaphtochinon.}}$$

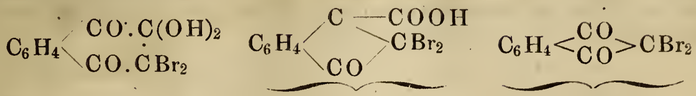
Derartige mehr oder weniger complicirte Anlagerungen und Abspaltungen kommen bei Chinonderivaten ohne Zweifel häufig vor und manche schwer verständliche Bildungsweisen einzelner Derivate werden sich so erklären lassen, unter anderem auch vielleicht die von Hantzsch nachgewiesene Bildung von *m*-Dichlordibromchinon aus *p*-Dichlorchinon.

Einwirkung von Alkali auf die Verbindung $C_{10}H_6Br_2O_4$.

In der Voraussetzung, die für diese Verbindung angenommene Formel $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO.C<^{OH}_{OH} \\ CO.CBr_2 \end{smallmatrix}$ beweisen zu können, haben wir dieselbe der Einwirkung von Alkali unterworfen. Wir erwarteten ähnliche Reactionen, wie sie bei den β-Naphtochinonderivaten, zumal dem Trichlordiketohydronaphtalin, beobachtet worden sind, in welchem man ja auch an Stelle von CO die Gruppe $C<^{OH}_{OH}$ annehmen kann, also zunächst die Bildung einer Oxysäure, aus welcher sich durch Oxy-

[1]) Diese Ueberführung gelingt auch, wie Hr. Schoch gefunden, durch Kochen mit concentr. Salzsäure. Hr. Schoch untersucht die Condensationsproducte von Oxynaphtochinon mit Aldehyden und erhielt bei Anwendung von Bromal einen bei 194° schmelzenden Körper, welcher beim Kochen mit Salzsäure Chloroxynaphtochinon lieferte. Ersterer hat sich nun, was anfangs nicht recht glaublich erschien, als Bromoxynaphtochinon herausgestellt. Th. Z.

dation ein Diketon sollte darstellen lassen, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:



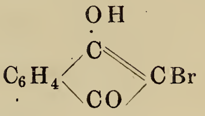
Oxysäure Diketon

Das Diketon musste dann mit dem Dibromid $C_9H_4Br_2O_2$ identisch sein.

Bei Anwendung von Aetzalkalien verläuft die Reaction auch bei grösserer Verdünnung nicht sehr glatt; es wird in der alkoholischen Lösung Kohlensäure abgespalten und man erhält beim Ansäuern nur eine verhältnissmässig kleine Menge eines krystallinischen Niederschlages, welcher nach dem Reinigen durch kohlensaures Natron aus Benzolbenzin umkrystallisirt wurde[1]).

Man erhält so kleine, fast farblose, bei 118—119° schmelzende Blättchen oder Nadeln, welche sich mit braunrother Farbe in Soda lösen. Die Verbindung enthält nur noch 1 Atom Brom, wie sich aus der Analyse ergiebt:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5BrO_2$
Br	35.55	35.76 pCt.

sie wird wahrscheinlich durch die Formel  oder

$C_6H_4<{CO \atop CO}>CHBr$ ausgedrückt werden müssen.

Bei Anwendung von Natriumcarbonat verläuft die Reaction glatter, doch haben wir die Oxysäure noch nicht genügend rein erhalten können. Dass dieselbe vorhanden ist, beweist die Oxydation der angesäuerten mit Soda dargestellten Lösung des Dibromids mit Chromsäure. Man erhält einen weissen, in glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper, welcher bei 176° schmilzt und ohne Zweifel das Dibromid $C_9H_4Br_2O_2$ ist.

III. Einwirkung von Chlor resp. Brom auf Chloroxynaphtochinon.

Die ungenügenden Resultate, welche die Untersuchung der Einwirkung von Alkali auf das Dibromderivat, $C_{10}H_6Br_2O_4$, ergeben hat, haben uns veranlasst, das correspondirende Dichlorderivat, $C_{10}H_6Cl_2O_4$, und das Chlorbromderivat, $C_{10}H_6ClBrO_4$, darzustellen und mit dem ersteren zu vergleichen.

---

[1]) Beim Umkrystallisiren verändert sich die Verbindung leicht und geht in eine höher schmelzende über.

Nach einigen vorläufigen Versuchen scheint in der That die Chlorverbindung glatte Reactionen zu zeigen und sich ähnlich zu verhalten, wie das Trichlordiketohydronaphtalin, mit welchem es auch ohne Frage in naher Beziehung steht.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO - - CO\\ CHCl - CCl_2\end{matrix}\right.\qquad\qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\,.\,C(OH)_2\\ CO\,.\,CCl_2\end{matrix}\right.$$

Trichlordiketohydronaphtalin — Verbindung: $C_{10}H_6Cl_2O_4$.

Das Chlorbromderivat schliesst sich dagegen mehr an das oben beschriebene Dibromid an.

Die Darstellung der betreffenden Verbindung ist leicht; man löst das Chloroxy-α-naphtochinon in kalter Essigsäure und leitet Chlor ein oder setzt in ausreichender Menge Brom hinzu. Beim Verdunsten der Essigsäure oder beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich die Verbindungen ab und können durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden.

Die Chlorbromverbindung lässt sich auch aus Bromoxy-α-naphtochinon durch Behandeln mit Chlor in essigsaurer Lösung erhalten.

Das Dichlorid, $C_{10}H_6Cl_2O_4$, krystallisirt in dicken, weissen Nadeln, welche bei 105° schmelzen; es wird am besten aus Benzol und Benzin umkrystallisirt oder aus concentrirter Essigsäure, welcher man etwas Salpetersäure zusetzt.

	Berechnet	Gefunden
C	45.97	45.00 pCt.
H	2.30	2.62 »
Cl	27.20	26.54 und 26.52 pCt.

Die Verbindung ist bedeutend beständiger als die Dibromverbindung, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird keine unterchlorige Säure frei, ein in das Röhrchen geschobener Streifen Lackmuspapier zeigt keine Spur von Entfärbung, sondern nur Röthung, so dass also Abspaltung von Salzsäure stattfindet. Beim Kochen mit Wasser geht das Dichlorid in Lösung, wobei das Wasser eine saure Reaction annimmt, Abscheidung von Chloroxynaphtochinon findet indessen nicht statt. Dieselbe tritt aber ein, sobald etwas Jodkalium zugesetzt wird, wodurch wahrscheinlich Abspaltung von unterchloriger Säure veranlasst wird. Mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung zusammengebracht, bildet sich kein Anilinsalz des Chloroxynaphtochinons.

In Alkali — auch in kohlensaurem — löst sich die Verbindung farblos auf, beim Ansäuern scheiden sich in reichlicher Menge kleine Kryställchen ab, welche sich farblos und ohne Zersetzung in kohlensaurem Natron lösen; sie schmelzen bei 128—129°. In verdünnter, essigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydirt, liefern sie eine in Soda

nicht lösliche, in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, welche bei 124—125° schmilzt. Wir vermuthen, dass dieselbe dem Dibromid, $C_9H_4Br_2O_2$, entspricht und würden demnach die Reactionen bei dem Chlorderivat anscheinend glatt verlaufen und zu den folgenden Verbindungen führen:

I. $C_6H_4<{COH(COOH) \atop CO}>CCl_2$ II. $C_6H_4<{CO \atop CO}>CCl_2$

Das Chlorobromid, $C_{10}H_6ClBrO_4$, gleicht äusserlich dem Chlorderivat, es ist aber nicht so beständig und das Umkrystallisiren muss daher vorsichtig ausgeführt werden. Der Schmelzpunkt der weissen Nadeln liegt bei 104—105°.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	11.62	11.51	11.46 pCt.
Br	26.18	25.95	25.82 »

Beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt spaltet sich unterbromige Säure ab; mit Anilin liefert es die Anilinverbindung des Chloroxynaphtochinons, beim Kochen mit Wasser entsteht ein Gemenge von Chloroxynaphtochinon und dem Chlorobromid, $C_9H_4BrClO_2$, (Schmelzpunkt 147°), aus Jodkalium wird Jod frei gemacht. Von Alkali wird es gelöst, doch scheint die Reaction nicht ganz so glatt wie bei der Chlorverbindung zu verlaufen; die angesäuerte Lösung giebt oxydirte, bei 141° schmelzende Blättchen, welche wahrscheinlich identisch sind mit den oben erwähnten und durch:

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>CClBr$$

ausgedrückt werden müssen.

IV. Einwirkung von Alkali auf das Dibromid, $C_9H_4Br_2O_2$.

Die bei der Einwirkung von Alkali auf die Verbindung $C_{10}H_6Br_2O_4$ gemachten Beobachtungen liessen es uns anfangs für nicht unmöglich erscheinen, dass hierbei vorübergehend die Verbindung $C_9H_4Br_2O_2$ auftreten könne und ist deshalb auch diese Verbindung auf ihr Verhalten gegen Alkali untersucht worden.

Wir stellen das Wichtigste aus dieser Untersuchung hier kurz zusammen, behalten aber das Weitere über Verbindungen vom Typus $C_6H_4<{CO \atop CO}>CX_2$[1]) einer späteren ausführlicheren Mittheilung vor.

---

[1]) Man kann diese Verbindungen, wie wir hier vorläufig mittheilen, ausser auf bereits angegebene Weise, leicht durch Einwirkung von HClO oder HBrO auf Chlor- oder Bromoxynaphtochinon resp. Oxynaphto-

Das Dibromid, $C_9H_4Br_2O_2$, ist in kohlensaurem Natron unlöslich, in Aetznatron löst es sich orangefarben auf, wobei sich ein deutlicher Bromoformgeruch bemerkbar macht, was anfangs auf eine Verunreinigung mit etwas Tribromid zurückgeführt wurde. Man braucht indessen nur etwas grössere Mengen in Arbeit zu nehmen, um zu erkennen, dass eine Verunreinigung nicht der Grund sein kann. Beim Stehen der Lösung setzen sich bald ölige Tropfen ab, welche nach dem Waschen mit Wasser durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet wurden.

Man erhält so ein farbloses, zwischen 150 und 160° siedendes Oel von intensivem Bromoformgeruch.

Die Dampfdichte wurde = 8.71 gefunden und der Bromgehalt in zwei Bestimmungen zu 95.61 und 95.45 pCt., während sich für Bromoform 8.76 Dampfdichte und 94.86 pCt. Brom berechnet. Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass aus dem Dibromid, $C_9H_4Br_2O_2$, durch Alkali wirklich Bromoform abgeschieden wird.

Säuert man die rothe alkalische Lösung an, so scheidet sich in geringer Menge ein röthlicher krystallinischer Niederschlag ab, welcher durch Lösen in Sodalösung und Wiederausfällen gereinigt werden kann; er schmilzt dann bei 113—114°, enthält auf 9 Kohlenstoffatome 1 Atom Brom und ist vielleicht identisch mit der Monobromverbindung, welche aus dem Bromid, $C_{10}H_6Br_2O_4$, erhalten worden ist.

Die saure Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt gab an diesen kleine Quantitäten von Phtalsäure ab, von welchen eine grössere Menge auskrystallisirte, als die ausgeschüttelte Lösung eingedampft wurde.

Das Hauptproduct der Einwirkung von Alkali ist demnach Phtalsäure, deren Bildung auf ein Zwischenproduct $C_6H_4<^{COOH}_{CO.CBr_2H}$ zurückgeführt werden kann, aus dem dann auch wohl das Monobromid entstanden sein muss.

---

chinon erhalten, also durch Zufügen der Halogene zu der Lösung der Oxynaphtochinone in kohlensaurem Natron. Dargestellt haben wir auf diese Weise:

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>CBr_2 \qquad C_6H_4<^{CO}_{CO}>CClBr \qquad C_6H_4<^{CO}_{CO}>CCl_2$$

Die Reaction erfolgt unter Bildung von Zwischenproducten, vielleicht von Verbindungen $C_6H_4<^{CO.COOH}_{CO.CX_3}$, doch können wir darüber noch nichts bestimmtes sagen. Im Anschluss an diese Versuche ist dann auch die Einwirkung von HClO auf verschiedene Phenole (Nitro- und Nitrosophenole etc.) in Angriff genommen.

Th. Zincke.

Durchaus räthselhaft ist aber die Bildung von **Bromoform** und möchten wir zunächst auf eine Erklärung der eintretenden Zersetzung Verzicht leisten, bis die Untersuchung der correspondirenden Chlor- und Bromchlorverbindung abgeschlossen ist.

Schlussbemerkungen.

Die bei der Untersuchung des Dibromids, $C_9H_4Br_2O_2$, erhaltenen Resultate sind jedenfalls geeignet, Zweifel bezüglich der Structurformel:

$$C_6H_4 \begin{cases} CO\,.\,CBr_3 \\ C(NH)\,.\,COOH \end{cases}$$

, welche wir dem Tribromid bis jetzt beigelegt haben, hervorzurufen. Wenn eine Verbindung $C_9H_4Br_2O_2$ unter dem Einfluss von Alkali erhebliche Mengen von Bromoform geben kann, so wird das Auftreten dieses letzteren bei Zersetzung von Verbindungen durch Alkali nicht mehr als vollgültiger Beweis für das Vorhandensein der Atomgruppe, CBr_3, gelten können. Die Spaltnng des Tribromids verläuft allerdings sehr glatt, es entsteht kein anderer bromhaltiger Körper und ist das Vorhandensein jener Gruppe daher sehr wahrscheinlich. Die Untersuchung des Tribromids soll indessen wieder aufgenommen werden und sollen dabei namentlich die Aether, welche sich darstellen lassen müssen, falls eine Carboxylgruppe vorliegt, Berücksichtigung finden.

Was die Constitution des Dibromderivats, $C_{10}H_6Br_2O_4$ angeht, so betrachten wir dasselbe als

$$C_6H_4 \begin{cases} CO\,.\,C(OH)_2 \\ \quad\quad | \\ CO\,.\,CBr_2 \end{cases}$$

, leiten es also von einem Hydronaphtalin ab und können es daher, wenn man derartige Verbindungen, in welchen die Gruppe $C{<}^{OH}_{OH}(CO,\ H_2O)$ vorkommt, als Ketohydrate bezeichnet, Dibromtriketohydronaphtalinhydrat nennen.

Die Annahme einer Gruppe $C(OH)_2$ in dem Dibromid dürfte wohl keine Bedenken erregen; im Laufe der letzten Zeit sind mehrfach Verbindungen bekannt geworden, in denen eine oder mehrere derartige Gruppen angenommen werden müssen, wir erinnern nur an die von Hantzsch und von Nietzki untersuchten Chinonderivate. Auch aus dem β-Naphtochinon haben Zincke und Frölich Verbindungen dargestellt, welche hierher gehören, so das Trichlordiketohydronaphtalindihydrat,

$$C_6H_4 \begin{cases} C(OH)_2\,.\,C(OH)_2 \\ CHCl\,.\,CCl_2 \end{cases}$$

, welches allerdings bedeutend beständiger ist als die Dibromverbindung $C_{10}H_6Br_2O_4$; Abspaltung von HClO ist bei ersterem niemals beobachtet worden, auch aus Jodkalium wird kein Jod frei gemacht.

Wahrscheinlich kommt hier die Natur des Halogens in Betracht, das Dichlorderivat, $C_{10}H_6Cl_2O_4$, spaltet ebenfalls kein HClO ab, während das Chlorbromderivat, $C_{10}H_6ClBrO_4$, sich leicht zersetzt und Bromhydroxyl abgiebt, doch zerlegt das erstere noch mit Leichtigkeit Jodkalium.

Die eigenthümliche Zersetzung des Dibromids, $C_{10}H_6Br_2O_4$, durch Wasser, wobei Bromwasserstoff und Kohlensäure abgespalten und neben Bromoxynaphtochinon das Dibromid, $C_9H_4Br_2O_2$, entsteht, lässt sich mit der gegebenen Formel leicht erklären; man muss annehmen, dass unter dem Einfluss von Wasser, ähnlich wie bei anderen Diketoderivaten durch Alkali die Bildung einer

Oxysäure, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} \overset{OH}{C}-COOH \\ CO \end{matrix}\right\rangle CBr_2$ stattfindet, welche dann durch die

vorhandene unterbromige Säure sogleich zu Kohlensäure und dem Derivat, $C_9H_4Br_2O_2$, oxydirt wird. Für letzteres kommt man somit zu derselben Formel, welche wir schon früher gegeben haben, zu

$C_6H_4<{CO \atop CO}>CBr_2$; es ist Dibrom-*p*-diketohydrindonaphten; die nöthige unterbromige Säure entsteht natürlich aus einem anderen Theil des Dibromids, bei dessen Uebergang in Bromoxynaphtochinon und kann man sich von dem Vorhandensein derselben leicht durch Jodkalium überzeugen.

Auf diese Weise wird die stattfindende Reaction in Parallele gebracht mit der Bildung des Trichlorketohydrindonaphtens aus dem Trichlordiketohydronaphtalin und fragt es sich nur, ob es möglich sein wird, jene Oxysäure zu isoliren; vielleicht gelingt es durch Zusatz von Jodkalium bei der Einwirkung von Wasser, wodurch die Wirkung der unterbromigen Säure unschädlich gemacht werden kann. Anderenfalls hoffen wir mit Hülfe der Chlorverbindung zum Ziel zu kommen und die eintretenden Reactionen aufklären zu können.

Auch bei der Einwirkung von Alkali auf das Dibromid, $C_{10}H_6Br_2O_4$, wird sich jedenfalls in erster Linie die Oxysäure

$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} \overset{OH}{C}-COOH \\ CO \end{matrix}\right\rangle CBr_2$ bilden, diese aber, da derartige Oxysäuren

Alkali gegenüber sehr unbeständig sind, Kohlensäure abgeben und in die Verbindung, $C_6H_4<{\overset{OH}{CH} \atop CO}>CBr_2$, übergehen, welche durch

Abspaltung von Bromwasserstoff schliesslich $C_6H_4\left<\begin{matrix}\overset{\displaystyle OH}{\overset{\vert}{C}}\\ CO\end{matrix}\right>CBr$ liefert,

welches sich möglicherweise umlagert zu $C_6H_4<{CO \atop CO}>CHBr$.

Bei Anwendung von kohlensaurem Natron tritt die Zersetzung der Oxysäure mehr in den Hintergrund und in Folge dessen kann durch Oxydation das zugehörige Diketon, die Verbindung $C_6H_4<{CO \atop CO}>CBr_2$, gewonnen werden.

---

659. C. Liebermann: Ueber die Thiophenreaction mit nitrosehaltiger Schwefelsäure.

(Eingegangen am 1. December.)

In Heft XII, S. 2197 (Anmerk.) dieser Berichte theilen Claisen und Manasse beiläufig eine Reaction auf in Benzol enthaltene kleine Mengen Tiophen mit, welche so ausgeführt wird, dass man 10 bis 20 ccm des fraglichen Benzols mit einigen Tropfen Amylnitrit und etwas Schwefelsäure schüttelt, wodurch bei Anwesenheit von Thiophen eine tief violette Färbung hervorgerufen wird. Diese Reaction scheint mir im Wesentlichen auf diejenige hinauszulaufen, welche ich vor längerer Zeit zum Nachweis des Thiophens auffand, und die auf meinen Wunsch mein Freund Victor Meyer gelegentlich (diese Berichte XVI, 1473) in meinem Namen mitgetheilt hat. Bei letzterer Reaction wird das auf Thiophen zu prüfende Benzol mit nitrosehaltiger concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, welche sich bei vorhandenem Thiophengehalt schön blau färbt. Diese Reaction dürfte Claisen vielleicht wohl auch deshalb entgangen sein, weil sie eigenthümlicherweise in die Hand- und Lehrbücher von Beilstein, Fittig, v. Richter u. A. nicht übergangen ist. Da die Reaction aber sehr schön, und jedenfalls ebenso scharf wie die übliche Isatinreaction ist, vor dieser aber den Vortheil hat, dass das Reagens überall leicht zur Hand ist, so möchte ich sie, zumal ich mich in letzter Zeit mit ihr etwas näher beschäftigt habe, hier mit einigen Worten in Erinnerung bringen.

Zur Erzielung einer möglichst scharfen Reaction ist es zweckmässig, gewisse Reactionsverhältnisse einzuhalten. Dieselben können sich allerdings in ziemlich weiten Grenzen bewegen, so lange es nur darauf ankommt, die blaue Färbung zu beobachten. Letztere zeigen nämlich eine Anzahl verschiedener Verbindungen, die sich aus Thiophen und Nitroseschwefelsäure bilden, gleichmässig. Dagegen muss man die weiter unten angegebenen Verhältnisse genau einhalten, wenn es sich darum handelt, die eine dieser Verbindungen für sich zu gewinnen, welche sich von den andern dadurch unterscheidet, dass sie sich in Alkalilösungen mit schön purpurner Farbe löst.

Als Reagens wende ich deshalb vorzugsweise reine englische Schwefelsäure an, in welche in verschliessbarer Flasche circa 8 pCt. salpetrigsauren Kalis unter Schütteln allmählich eingetragen worden sind. Diese Mischung lässt man an der Luft noch 6—7 pCt. Feuchtigkeit anziehen, wobei ein grosser Theil des Kaliumsulfats auskrystallisirt, das durch Filtration über Glaswatte beseitigt werden kann.

Um auf Thiophen zu prüfen, giebt man 2 bis 3 Tropfen des Reagens in ein Reagensglas und schüttelt mit circa 1 ccm des fraglichen Benzols. Bei thiophenfreiem Benzol wird die an den Wandungen des Glases sich ausbreitende Schwefelsäure braungelb, bei thiophenhaltigem geht diese Farbe alsbald in Grün, und bei zeitweiligem Schütteln allmählich in ein prachtvolles Kornblumenblau über. Das Schütteln dient nicht allein dazu, die nicht mischbaren Reagentien in gegenseitige Berührung zu bringen, sondern ist auch wünschenswerth, weil die Reaction unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs besser verläuft. Bei grösserem Procentgehalt an Thiophen ist die Reaction fast momentan, bei 2—3 pCt. Thiophengehalt tritt sie nach wenigen Minuten ein, bei sehr geringen Mengen braucht sie circa 10—15 Minuten bis zu ihrer vollen Entwicklung. Die Färbung hält sich meist stundenlang unverändert.

Diese Reaction lässt sich noch auf sehr kleine Mengen auf Thiophen zu prüfenden Benzols und daher auf Spuren Thiophen anwenden. In diesem Fall breitet man auf den Boden des Reagensglases einen Tropfen des Reagenzes auf, den man mit einem dünnen Glasstab einführt, und schüttelt mit 2—3 Tropfen des fraglichen Benzols. Zum Hervorrufen der Reaction genügt noch ein einziger Tropfen 1 pCt. thiophenhaltigen Benzols, ja selbst, wenn auch weniger schön, 1 Tropfen einer $^1/_2$procentigen Lösung. Dieser Nachweis entspricht ca. $^1/_4$ mg Thiophen.

Von den Thiophenderivaten habe ich eine grosse Anzahl, die mir durch die Güte des Hrn. Prof. Victor Meyer zur Verfügung standen, auf ihre Reaction gegen Nitroseschwefelsäure geprüft. Die meisten zeigen die Reaction nicht. Nur die Monoalkylthiophene: Thiotolen (grün, etwas vergänglich), Propyl- und Butylthiophen (schön blaugrün) und Monochlorthiophen (blau) zeigten sie. Hieraus ergiebt sich wohl

schon, dass der Angriff der salpetrigen Säure bestimmte Wasserstoffe des Thiophens beansprucht.

Da das Reactionsproduct des Thiophens, welches die Blaufärbung der Nitroseschwefelsäure verursacht, in Wasser unlöslich ist, so lässt es sich durch Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser abscheiden. Dabei erhält man es aber nicht unverändert, weil die beim Verdünnen mit Wasser aus dem überschüssigen Reagens sich entwickelnde salpetrige Säure das Reactionsproduct schädigt. Man muss daher zum Verdünnen eine Harnstofflösung anwenden, welche die nascente salpetrige Säure sofort zerstört.

Das so erhaltene Product bildet ein tiefdunkles, flockiges, schweres Pulver, welches nach dem Trocknen auf Porzellan schwarz mit schwachgrünem Metallglanz aussieht. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rein blauer Farbe auf; in Alkalien meist nur theilweise; das in Alkali unlösliche Product ist auch in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich.

Das alkalilösliche Product gewährt gerade durch diese Eigenschaft die Möglichkeit der Reindarstellung, und schien mir daher einer kurzen Untersuchung nicht unwerth. Zu seiner Darstellung in etwas grösserem Maassstabe wurde so verfahren, dass in Rundkolben von ca. 2 L Inhalt je 6 g Reagens auf der Innenwand des Kolbens vertheilt, dann 14 g Benzol (resp. Petroläther) von 3 pCt. Thiophengehalt hinzugegeben, und die Reaction unter öfterem Umschütteln 15—20 Minuten in Gang gehalten wurde. Gefällt wurde mit 80 g einer 2 prozentigen Harnstofflösung. Das mit Wasser ausgewaschene Product löst man in kalter oder schwach erwärmter wässriger Kalilösung, wobei man aus der Reinheit der Purpurfärbung dieser Lösung auf die Reinheit der Substanz schliessen kann. Aus der filtrirten Lösung wird es durch Säuren in dunkelbraunen Flocken gefällt, die gut ausgewaschen und getrocknet zur Analyse gebracht wurden.

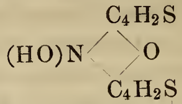
Obwohl sich die Substanz mit schön rother Farbe in Alkohol löst, gewährt dies für die Reindarstellung keinen besonderen Nutzen, da die Substanz aus dieser Lösung nur amorph erhalten wird.

Die Verbindung ist auch in Ammoniak und in kaltem Barytwasser mit blauer Farbe löslich; brauchbare Abkömmlinge derselben gelang es bisher nicht darzustellen.

Bei der Analyse gaben Producte verschiedener Darstellung stets ziemlich dieselben Zahlen:

	Gefunden			Ber. für $C_8H_5NS_2O_2$
C	45.10	45.68	—	45.49 pCt.
H	2.89	3.13	—	2.37 »
N	7.39	7.60	—	6.63 »
S	30.92	29.30	29.87	30.33 »
O	—	—	—	15.18 »

Diese Zahlen stimmen zur Formel $C_8H_5NS_2O_2$, welche zeigt, dass 2 Moleküle Thiophen mit nur einem Atom Stickstoff in Verbindung getreten sind nach der Gleichung: $2C_4H_4S + NO_2H + O_2 = C_8H_5NS_2O_2 + 2H_2O$. Wenn man der Verbindung etwa die folgende Formel:



giebt, welche sowohl die Entstehung wie die Alkalilöslichkeit der Verbindung erklärt, so springt die, der Entstehung wie dem ganzen äusseren Habitus nach vorhandene Aehnlichkeit dieser Thiophenverbindung mit den früher[1]) von mir mittelst desselben Reagens erhaltenen Phenolfarbstoffen in die Augen.

Die alkaliunlöslichen Producte der Reaction von Thiophen und Nitroseschwefelsäure habe ich bisher zu analysiren nicht für rathsam gehalten, weil ihnen bisher die Kennzeichen der Reinheit und Einheitlichkeit fehlen. Auch die obige Constitutionsformel des alkalilöslichen Products betrachte ich als eine noch durchaus vorläufige.

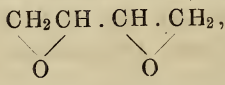
Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

660. S. Przybytek: Zur Erforschung des Erythrendioxyds, $C_4H_6O_2$.

(Eingegangen am 23. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Einwirken von Brom. Wie Wurtz gezeigt hat[2]), besitzt das Aethylenoxyd die Fähigkeit, sich mit Brom zu vereinigen und eine Verbindung von der Zusammensetzung $(C_2H_4O)_2Br_2$ zu bilden. Analog verhält sich zum Brom, nach meinen Untersuchungen, das Erythrendioxyd,



denn es bildet eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $C_4H_6O_2Br_2$.

Beim Vermengen mit Brom scheint sich das Dioxyd darin einfach zu lösen, aber nach einiger Zeit tritt eine stürmische Reaction ein; es findet starke Erwärmung und eine reichliche Ausscheidung von Bromwasserstoff statt, und ein grosser Theil des Dioxyds verwandelt sich in eine schwarze, nach Kohle aussehende Masse. Wird aber

---

[1]) Diese Berichte VII, 247 und 1098.

[2]) Ann. de Chim. [3] 69, [1863] 321.

ein Gemisch äquivalenter Mengen des Dioxyds mit Brom (86 Th. $C_4H_6O_6$ und 160 Th. Br) in einem zugeschmolzenen Rohre in kaltem Wasser stehen gelassen, so tritt bald (etwa nach 2 Stunden) Entfärbung ein, das Volum des Rohrinhaltes nimmt bedeutend (um $^1/_5$) ab und verwandelt sich in eine glasartige, durchsichtige Masse. Mit der Zeit. und namentlich beim Erwärmen auf 40—50^0 beginnt diese Masse zu springen und verwandelt sich vollständig in eine Masse von citronengelb gefärbten Krystallen. Die krystallinische Verbindung zersetzt sich leicht unter Bromwasserstoffausscheidung und löst sich weder in Wasser, noch in Alkohol oder Chloroform.

Eine Brombestimmung (nach Carius) in der zerkleinerten, über Kalk getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat: Aus 0.1915 g wurden 0.2885 g Bromsilber = 0.1227 g Brom erhalten, also 64.07 pCt. Für $C_4H_6O_2Br_2$ verlangt die Theorie 65.03 pCt. Brom.

Das Polymere des Dioxyds C_4H_6O. Beim Einwirken von Quecksilber oder Schwefelwasserstoff auf die Verbindung $(C_2H_4O)_2Br_2$ erhielt Wurtz (loc. cit.) ein flüssiges Polymeres des Aethylenoxyds — das Dioxyäthylen nämlich. Unter denselben Bedingungen ein Polymeres aus der Verbindung $C_4H_6O_2Br_2$ zu gewinnen gelingt nicht, wenigstens nicht in reinem Zustande; allem Anscheine nach sind einer solchen Umwandlung die physikalischen Bedingungen nicht günstig. Uebrigens besitzt auch das Erythrendioxyd, wie zu erwarten war, die Fähigkeit zu polymerisiren, d. h. eine feste, amorphe Substanz von derselben empirischen Zusammensetzung zu bilden. Das reine Dioxyd blieb bei Zimmertemperatur $1^1/_2$ Jahre lang unverändert; doch beim Erwärmen bis auf 110—130^0, also bei einer unter dem Siedepunkt (137^0) des Dioxyds liegenden Temperatur, beginnt die Umwandlung in das Polymere; dieselbe verläuft aber sehr langsam. Relativ schnell geht die Umwandlung in das Polymere bei 140—150^0 vor sich. In allen beobachteten Fällen war die Umwandlung des Dioxyds $C_4H_6O_2$ in das Polymere unvollständig (zweifelsohne nur bis zu einer von Temperatur und Druck abhängenden Grenze gehend). Eine Beschleunigung der Polymerisation fand in Gegenwart von pulverförmigen Körpern und überhaupt bei Vergrösserung der mit dem Dioxyde (in Dampfform oder flüssig) in Berührung kommenden Fläche statt. Diesen Umstand benutzte ich, um das Polymere in grösserer Menge darzustellen. Zu fein gepulvertem, wasserfreiem Natriumsulfat wurde in ein Glasrohr soviel Dioxyd gegossen, als zur Benetzung des Pulvers erforderlich war, dann zugeschmolzen und bei 110—120^0 10 Tage hindurch erwärmt. Hierbei hatte sich über der Salzschicht ein dicker Ring des Polymeren gebildet[1]).

---

[1]) Der Versuch wurde in der Absicht, das Additionsproduct, nämlich das Erythritderivat, $C_4H_6(NaSO_3)_2(NaO)_2$, zu erhalten, ausgeführt.

Das Polymere stellt einen amorphen, farblosen, sehr harten, geruch- und geschmacklosen Körper dar, der in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unlöslich ist. Beim Glühen schwärzt es sich, ohne zu schäumen. Es kann, wenn auch sehr schwierig, in den Erythrit und dessen Derivate übergeführt werden: 0.3 g des Polymeren gingen beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit schwacher (2 pCt.) Schwefelsäure zwei Wochen lang nicht vollständig in Lösung; in der Lösung wurde Erythrit aufgefunden. Durch langandauerndes Erwärmen (bei 110°) des Polymeren mit rauchender Salzsäure wurde das bei 125° schmelzende Dichlorhydrin erhalten. Die Analysen wurden durch Verbrennen des Polymeren mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ausgeführt.

I. 0.2564 g der Substanz gaben 0.5236 g Kohlensäure und 0.1540 g Wasser.

II. 0.2015 g der Substanz gaben 0.4099 g Kohlensäure und 0.1200 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_4H_6O_2$
Kohlenstoff	55.72	55.50	55.81 pCt.
Wasserstoff	6.72	6.64	6.97 »

Da das Polymere selbst im verdünnten Raume nicht flüchtig ist, konnte sein Moleculargewicht nicht bestimmt werden. Auch die Methode von Raoult[1]) konnte dazu nicht benutzt werden, da das Polymere in den versuchten Lösungsmitteln sich nicht unverändert löste.

Henninger erhielt beim Einwirken von Natriumäthylat auf das Erythritdichlorhydrin, $C_4H_6(OH)_2Cl_2$ (Schmelzpunkt 126°), zugleich mit Diäthylin, das vollständige Erythritanhydrid in Form einer festen, krystallinischen Substanz, die bei 175° schmolz (Ann. de Chim [6] 7, 209). Dasselbe ist unstreitig ein Polymeres des von mir beschriebenen Dioxyds, $C_4H_6O_2$ (diese Berichte XVII, 1091). Beim Wiederholen der Versuche von Henninger ist es mir aber nicht gelungen, das krystallinische Polymere des Dioxyds, $C_4H_6O_2$, zu erhalten. Als ich das flüssige Reactionsproduct des Natriumalkoholats auf das Erythritdichlorhydrin unter vermindertem Drucke destillirte, konnte ich nur das Erythritdiäthylin, das vollständige Erythritanhydrid, in Form einer Flüssigkeit (vom Siedepunkt 137—138°) und das Erythritdichlorhydrin, mit dem Schmelzpunkt 126°, ausscheiden. Die Daten liessen nur den Schluss zu, dass die Reaction des Natriumäthylats auf das Erythritdichlorhydrin eine Grenze hat, ebenso wie auch die Reaction des Aetzkalis auf das Dichlorhydrin.

Das krystallinische Polymere des Dioxyds, $C_4H_6O_2$ (vom Schmelzpunkt 175°) ist auch bei der gegenseitigen Einwirkung von Dichlorhydrin (in Pulverform) und trocknem Aetznatron in der Kälte erhalten

[1]) Ann. de Chim. [6] 8, [1886] 317.

worden (Henninger loc. cit.). Meine Versuche, das vollständige Erytritanhydrid auf diesem Wege in fester Form darzustellen, blieben erfolglos.

Einwirkung von saurem Natriumsulfit auf $C_4H_6O_2$. Auf Grund der erforschten Eigenschaften des Erythrendioxyds und der Analogie desselben mit dem Aethylenoxyd konnte man erwarten, dass das Dioxyd sich mit den sauren Salzen der schwefligen Säure verbinden werde, unter Bildung einer bis jetzt unbekannten Disulfodioxysäure von der Zusammensetzung $C_4H_6(OH)_2(HSO_3)_2$. Diese Voraussetzung bestätigte sich. Wenn das Dioxyd, $C_4H_6O_2$, mit einem, im Verhältniss zur berechneten Menge geringen Ueberschuss einer gesättigten Lösung von saurem Natriumsulfit in Wasser geschüttelt wird, so löst sich die ölige Schicht des Dioxyds schnell und es entsteht eine durchsichtige Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden (und zuweilen auch Tagen) trübe wird und reichlich Krystalle ausscheidet, und zwar nadelförmige oder in Form von Blättchen mit Seidenglanz. Die Krystalle füllen $^2/_3$ der Flüssigkeit an. Durch wiederholte Krystallisation aus heissem Wasser kann das neue Salz leicht in reinem Zustande erhalten werden.

Das auf diese Weise erhaltene Natriumsalz besitzt die Zusammensetzung $C_4H_6(OH)_2(NaSO_3)_2 + H_2O$ und krystallisirt in flachen, glänzenden Prismen. 1 Th. des Salzes erfordert zur Lösung 8.4 Th. Wasser von 22°, viel löslicher ist es jedoch in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Glühen schwärzt sich das Salz, schäumt und verbreitet einen Karamelgeruch. Bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erwärmen auf 160—170° zeigt es keine Gewichtsveränderung.

Analysen:

I. 0.6347 g des Salzes verloren beim Trocknen im Laufe von 6 Stunden bei 175—190° 0.0360 g, was 5.67 pCt. ausmacht. Das Salz $C_4H_6(OH)_2(NaSO_3)_2 + H_2O$ muss beim Ausscheiden des Krystallisationswassers 5.76 pCt. an Gewicht verlieren. Das Salz blieb dabei farblos; Schwärzung und Zersetzung traten erst beim Erwärmen auf 200—220° ein.

II. 0.3441 g des an der Luft getrockneten Salzes gaben 0.1567 g Natriumsulfat = 0.0507 g Natrium, d. h. 14.44 pCt. Berechnet 14.74 pCt.

III. a) 0.3574 g des Salzes gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0.5170 g Baryumsulfat = 0.0710 g Schwefel oder 19.61 pCt. b) 0.3373 g des Salzes gaben nach 20stündigem Erwärmen bei 170—185° mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.37 0.5205 g Baryumsulfat = 0.0706 g Schwefel, was 20.93 pCt. ausmacht. Die Formel $C_4H_6(OH)_2(NaSO_3)_2 + H_2O$ verlangt 20.53 pCt. Schwefel.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes zeigt keine Drehung im Polarisationsapparate[1]) und giebt weder mit den essigsauren Salzen von

[1]) Zur Untersuchung wurde das Polaristrobometer von Wild, bei Natriumlicht und bei einer Flüssigkeitsschicht von 100 mm Länge, benutzt (die Lösung war bei 22° gesättigt).

Baryum, Calcium, Kupfer und Blei, noch mit Silbernitrat Niederschläge.

Nach den angegebenen Eigenschaften des erhaltenen Salzes ist es am bequemsten, die Reinigung des rohen Reactionsproductes von saurem schwefligsaurem Natrium auf Erythrenoxyd folgendermaassen auszuführen. Bis zum Lösen der Krystalle wird Wasser zugegossen und zur Entfernung der schwefligen Säure so lange mit Bleiacetat versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Das Blei wird aus der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff entfernt, dann wird zur Trockne eingedampft und das erhaltene Gemenge der Natriumsalze der Essig- und Disulfodioxysäure mit 50 procentigem Alkohol behandelt; hierbei geht das Natriumacetat in Lösung.

Durch Zersetzen des in Lösung befindlichen Salzes $C_4H_6(OH)_2(NaSO_3)_2$ mittelst Oxalsäure gelang es, die entsprechende Säure $C_4H_6(OH)_2(HSO_3)_2$ zu erhalten, welcher die Benennung Dioxydisulfobutolsäure gegeben werden kann.

Wenn zu der gesättigten Lösung des Natriumsalzes in Wasser krystallinische Oxalsäure zugesetzt wird, so erhält man eine Lösung, aus der sich allmählich Krystalle von Natriumoxalat ausscheiden. Beschleunigt wird die Umsetzung durch einen Zusatz von etwas Alkohol (etwa 10 pCt.). Die Flüssigkeit wird von den Krystallen abgegossen, mit Kreide gesättigt und filtrirt; nach dem Eindampfen erhält man eine weisse krystallinische Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Die Lösung des Kalksalzes wird durch die berechnete Menge von Oxalsäure zersetzt, filtrirt und das Filtrat bei Zimmertemperatur im Exsiccator verdunstet. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus (um eine geringe Beimengung von Natrium- und Calciumsalz zu entfernen). Beim Einengen der alkoholischen Lösung scheidet sich eine krystallinische Masse (von feinen Nadeln) aus, die an der Luft zerfliesst. Die erhaltene Säure schwärzt sich beim Erwärmen, schäumt und verbreitet einen Karamel-Geruch; in Wasser löst sie sich leicht; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Erwärmen (schon bei 50^0), scheidet ein Gas (SO_2?) aus und die Flüssigkeit färbt sich. Die Säure ist also nicht beständig, sehr beständig sind dagegen ihre Salze; dieselben (wenigstens die der Alkalien, des Calciums, Baryums, Kupfers, Bleis und Silbers) sind leicht löslich und krystallinisch. Ueberhaupt zeigt die erhaltene Säure viel Aehnlichkeit mit ihrem Analogon unter den Carbonsäuren, nämlich mit der Dioxyadipinsäure, die ich aus dem Erythrendioxyd und der wasserfreien Blausäure erhielt (diese Berichte XIX, Ref. 873).

Die Untersuchung der Säure wird fortgesetzt.

In Bezug auf das Dioxyd $C_4H_6O_2$ kann noch hinzugesetzt werden, dass die Aehnlichkeit der Eigenschaften des Dioxyds und der Aldehyde dazu veranlasste, die Einwirkung der fuchsinschwefligen Säure auf

das Erythrendioxyd zu versuchen; die für die Aldehyde charakteristische rothe Färbung blieb jedoch aus.

Auf meine Bitte bestimmte D. P. Konowalow einige physikalische Eigenschaften des Erythrendioxyds.

Die Wärmecapacität betrug bei $64.93^0 = 0.4399$ (das Mittel aus 0.4409 und 0.4390); bei $96.85^0 = 0.4537$. Unter der Annahme, dass die Aenderung der Wärmecapacität mit der Temperatur geradlinig verläuft, kann die Wärmecapacität zwischen 137^0 und 19^0 nach folgender Formel berechnet werden: $C = 0.4027 + 0.00044\ (t_2 + t_1)$. Dieselbe ist $= 0.4713$.

Die latente Verdampfungswärme ist $Mr = 8.69$ (als Mittel aus 8.61 und 8.77. Hieraus ergiebt sich $\frac{Mr}{T} = 21.0$). M ist das Moleculargewicht, r = die Verdampfungswärme an 1 g und T = die absolute Temperatur. Die Bestimmung war in dem von D. Konowalow veränderten Apparate von Berthelot ausgeführt worden.

---

661. S. Przybytek: Ueber Diisobutenyloxyd.

(Eingegangen am 23. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bereits früher[1]) hatte ich auf die Existenz der Dioxyde von der Zusammensetzung $C_4H_6O_2 = CH_2CH . CH . CH_2$ (mit je einem O-Brückenatom zwischen CH_2 und CH) und $C_6H_{10}O_2 = CH_2 . CH . (CH_2)_2CH . CH_2$ (mit je einem O-Brückenatom zwischen CH_2 und CH) hingewiesen. Diese beiden Dioxyde sind die vollständigen Anhydride von primär-secundären vierwerthigen Alkoholen. Eine vergleichende Untersuchung derselben konnte uns daher nur über den Einfluss des Moleculargewichts auf den quantitativen Verlauf der Umwandlungen Aufschluss geben. Es war aber auch wünschenswerth, den Einfluss der Isomerie auf die Umwandlungen der isomeren Dioxyde zu bestimmen. Um nun diese Frage betreffende Daten zu erhalten, stellte ich zwei Kohlenwasserstoffe der Diallylreihe, nämlich zwei Oktoylene C_8H_{14}, dar.

Der eine dieser Kohlenwasserstoffe war zuerst von Scheschukow beim Einwirken von Natrium auf Isobutenylchlorid [$CH_2 : C(CH_3)CH_2Cl$] dargestellt worden. Auf diese Weise bereitete auch ich den Kohlen-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1091; XVIII, 1350.

wasserstoff. Das andere noch nicht dargestellte Oktoylen erhielt ich beim Einwirken von metallischem Natrium auf Isokrotylbromid $[(CH_3)_2C:CHBr]$. Nach der Darstellungsweise und den Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe muss dem einen derselben die Structurformel $CH_2C(CH_3).CH_2CH_2.C(CH_3):CH_2$ und dem anderen $(CH_3)_2C:CH.CH:C(CH_3)_2$ zugeschrieben werden.

Es war zu erwarten, dass das erste Oktoylen — das Diisobutenyl — unter passenden Bedingungen das primär-tertiäre Dioxyd $CH_2C(CH_3)CH_2CH_2C(CH_3)CH_2$ geben müsste, während das andere

$$\underbrace{CH_2C}_{O}(CH_3)CH_2CH_2\underbrace{C(CH_3)CH_2}_{O}$$

Oktoylen — das Diisokrotyl — ein secundär-tertiäres Dioxyd von der Structur $(CH_3)_2C\;C\;H\;C\;H\;C(CH_3)_2$ bilden würde.

$$(CH_3)_2\underbrace{C\;C}_{O}\;H\;\underbrace{C\;H\;C}_{O}(CH_3)_2$$

Indem ich vom Diisobutenyl ausging, gelang es mir auch in der That (durch Einwirken von Unterchlorigsäure) das Dichlorhydrin $C_8H_{14}(OH)_2Cl_2$ und daraus durch Einwirken von Aetzkali das Dioxyd von der Zusammensetzung $C_8H_{14}O_2$ zu erhalten. Aus letzterem wurde dann das entsprechende Erythrithydrat $C_8H_{14}(OH)_4$ dargestellt.

Der andere Theil der gestellten Aufgabe, das Diisokrotyl und dessen Dioxyd betreffend, ist noch nicht abgeschlossen und wird erst später veröffentlicht werden.

Das Diisobutenyl $CH_2.C(CH_3)(CH_2)_2C(CH_3):CH_2$. Als Ausgangspunkt zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes diente das Isobutenylchlorid $C(CH_3)(CH_2Cl):CH_2$, das nach Scheschukow[1] durch Chloriren des Isobutylens bereitet worden war. Aus dem Einwirkungsproducte des Chlors war durch zahlreiche Destillationen mit dem Dephlegmator eine zwischen 71—75° siedende Flüssigkeit ausgeschieden worden[2]. Diese Flüssigkeit bestand aus Isobutenylchlorid mit einer ganz geringen Beimengung des isomeren Isokrotylchlorids (Siedepunkt 62—65°), von welchem sie durch Behandeln mit Wasser bei Zimmertemperatur befreit wurde. Unter diesen Bedingungen geht (wie Scheschukow gezeigt) das Isokrotylchlorid $(CHCl_2.C(CH_3)_2)$ vollständig in den Isobutyraldehyd über, während das Isobutenylchlorid unverändert bleibt. Das auf diese Weise erhaltene Isobutenylchlorid wurde, nach dem Auswaschen und Trocknen, in Röhren vertheilt, in welche zuerst Natrium und Aether gethan waren, von letzterem gerade soviel, dass das Natrium bedeckt war. Vom Natrium war ein Ueberschuss, der Berechnung gegenüber, genommen worden. Die Röhren wurden zugeschmolzen und in Wasser bei Zimmertemperatur stehen

---

[1]) Diese Berichte XVII, R. 412.

[2]) Es waren folgende Fractionen erhalten worden: bis zu 68° — 80 g; von 68—71° — 40 g; von 71—75° — 245 g und über 75° — 180 g.

gelassen. Nach 3 bis 4 Tagen begann das Natrium sich mit einer weisslich-blauen Kruste zu bedecken; doch die Reaction verlief sehr langsam, so dass sie erst nach 2—3 Monaten beendet war. Die Flüssigkeit bleibt hierbei farblos und durchsichtig, nur das Volumen nimmt bedeutend ab. In einigen Röhren war übrigens, wie bemerkt wurde, die Reaction im Laufe dieser Zeit (3 Monate) nur sehr wenig vorgeschritten: das Flüssigkeitsvolum war fast unverändert und blieb es auch nach dem Erwärmen der Röhren während zehn Tagen auf 40—50°. Es genügte jedoch, diese Röhren zu öffnen und wieder mit feuchten Korken zu verschliessen, damit die Reaction nach zehntägigem Erwärmen bei 40—50° ihr Ende erreichte. Der Inhalt der Röhren wurde filtrirt und mit dem Dephlegmator fractionirt. Auf diese Weise war das Diisobutenyl mit dem constanten Siedepunkt 113—114° (bei 760 mm) erhalten worden. Die Ausbeute war befriedigend; aus 245 g des Chlorids musste man 148.8 g des Kohlenwasserstoffs erhalten; es waren 120 g, d. h. 81 pCt., erhalten worden.

Das Dichlorhydrin, $C_8H_{14}(OH)_2Cl_2$. Das Diisobutenyl kann sich mit zwei Molekülen unterchloriger Säure verbinden und ein Dichlorhydrin bilden. Zur Darstellung dieses letzteren wurde der Kohlenwasserstoff nach der Methode von Lauch (diese Berichte XVIII, 227) der Einwirkung von unterchloriger Säure ausgesetzt, indem die berechnete Menge von Chlorkalk (dessen Chlorgehalt durch Titriren bestimmt wurde) mit Wasser geschüttelt, mit einem Ueberschuss von Borsäure versetzt und, nachdem dieses Gemisch in kaltes Wasser gesenkt war, der Kohlenwasserstoff zugegossen wurde. Nach ein- bis zweitägigem Stehen an einem kühlen und dunklen Orte verschwand der Kohlenwasserstoffgeruch und das Gemisch wurde mit Aether extrahirt, der Aetherauszug zuerst mit Sodalösung (um die Borsäure zu entfernen) und dann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers auf dem Wasserbade wurde der Rückstand unter dem Exsiccator im verdünnten Raume getrocknet. Das so erhaltene Dichlorhydrin war eine dicke, schwer bewegliche Flüssigkeit von schwach gelber Färbung; es löste sich wenig in Wasser und besass einen schwachen Geruch und einen brennenden Geschmack.

Bei der Analyse gaben 0.5300 g der Substanz 0.8198 g Chlorsilber, was 36.24 pCt. Chlor entspricht. Die Formel $C_8H_{14}(OH)_2Cl_2$ verlangt 36.41 pCt. Chlor.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes wurde unterlassen, weil, der Darstellungsweise nach zu urtheilen, man nicht wissen konnte, ob eine Substanz oder die zwei isomeren: $CH_2ClC(CH_3)(OH)(CH_2)_2C(OH)(CH_3)CH_2Cl$ und $CH_2(OH)CCl(CH_3)(CH_2)_2(CCl)CH_2(OH)$ vorlagen (s. die Untersuchungen von Jägerfeld, Henry, Markownikow, Melikow).

Wird ein Ueberschuss von Chlorkalk genommen und die Reaction bei Zimmertemperatur geführt, so erhält man zugleich mit dem Dichlorhydrin noch ein anderes Chlorproduct, in dem bei der Analyse nach Carius 45.98 und 46.00 pCt. Chlor gefunden wurden. Es gelang nicht, diese Producte zu trennen [das aus einem solchen Dichlorhydrin erhaltene Dioxyd enthielt noch Chlor (die Analyse ergab 7.51 pCt. Chlor) und konnte nicht gereinigt werden].

Das Diisobutenyldioxyd, $C_8H_{14}O_2$, wurde, wie gesagt, beim Einwirken von Aetzkali auf das Dichlorhydrin, $C_8H_{14}Cl_2(OH)_2$, erhalten. Versuche ergaben, dass es vortheilhaft ist, diese Reaction unter den folgenden Bedingungen auszuführen. Zu einer Lösung des Chlorhydrins in 2—3 Volumen Aether wird allmählich ein Ueberschuss (der berechneten Menge gegenüber) von fein gepulvertem Aetzkali geschüttet; die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei und beginnt zu sieden. Nach 1/2 bis 1 Stunde wird die Lösung mit Aether verdünnt (damit das Aetzkali nicht das entstandene Dioxyd wieder zersetzt) und filtrirt. Nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Aethers wird das Filtrat wieder der Einwirkung von Aetzkali ausgesetzt. Es findet wieder eine Reaction statt, die aber in diesem Falle — wie in allen von mir beschriebenen Fällen der Darstellung der Dioxyde — nicht bis zu Ende geht: ein Theil des Chlorhydrins bleibt unzersetzt. Zur Reinigung des Dioxyds wird von der erhaltenen Flüssigkeit der Aether abdestillirt und der Rückstand im luftverdünnten Raume destillirt. Hierbei gelingt es, aus der zwischen 165—190° unter 120—130 mm siedenden Fraction durch wiederholte Destillationen bei diesem Drucke das Dioxyd auszuscheiden[1]). Die Destillation führt man bequem in einem Bade mit der Legirung von Wood oder Rose aus, indem man die Temperatur nicht über 210—215° steigen lässt.

Die Ausbeute an Dioxyd ist im Allgemeinen gering.

Das Diisobutenyldioxyd, $C_8H_{14}O_2$, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die unter 125 mm bei 170°—180° siedet, einen angenehmen Aethergeruch und brennenden Geschmack besitzt und schwerer als Wasser ist.

I. 0.2002 g der Substanz vom Siedepunkt 175°—178° (bei 130 mm) gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0.4924 g Kohlensäure und 0.1725 g Wasser.

II. 0.1755 g Substanz vom Siedepunkt 171°—175° (bei 140 mm) gaben 0.4330 g Kohlensäure und 0.1582 g Wasser.

---

[1]) Es waren folgende Fractionen gesammelt worden: a) von 46—65° —3 g; b) 65—165° —1 g; c) 165—190° —4 g. Der Rest, der eine braungefärbte, bewegliche Flüssigkeit war, die wahrscheinlich ein polymeres Dioxyd und Chlorhydrin enthielt, kann zur Gewinnung des Dioxyds oder des Hydrats [Erythrit, $C_8H_{14}(OH)_4$] benutzt werden.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_8H_{14}O_2$
Kohlenstoff	67.14	67.35	67.60 pCt.
Wasserstoff	9.55	10.00	9.85 »

Nach der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, des Kohlenwasserstoffes, muss dem Dioxyd folgende Formel zugeschrieben werden:

$$CH_2\,C\,(CH_3)(CH_2)_2C(CH_3)CH_2$$
$$\diagdown O \diagup \qquad\qquad\qquad O \diagup$$

Die primär-tertiären Oxyde besitzen, nach den Untersuchungen von Eltekow[1]), die Fähigkeit sich leichter mit Wasser zu verbinden, als die primär-secundären Oxyde von demselben Moleculargewicht. A priori konnte man dasselbe Verhalten zum Wasser auch von den Dioxyden erwarten, d. h. man konnte glauben, dass das vorliegende primär-tertiäre Dioxyd $C_8H_{14}O_2$ mit Wasser energischer reagiren würde, als das primär-secundäre Dioxyd derselben Zusammensetzung. Da ich kein isomeres Dioxyd $C_8H_{14}O_2$ unter der Hand hatte, stellte ich Parallelversuche mit dem primär-tertiären Diisobutenyldioxyd und dem primär-secundären Dioxyd $C_4H_6O_2$ an. Es erwies sich, dass das Dioxyd $C_8H_{14}O_2$ sich viel schwerer und langsamer mit Wasser verbindet, als das Dioxyd $C_4H_6O_2$. Ein solches Resultat war theilweise vorauszusehen, wenn man den Umstand in Betracht zog, dass physikalische Eigenschaften (in diesem Falle die relativ geringe Löslichkeit des Dioxyds $C_8H_{14}O_2$) ein Verhalten ändern können, das der chemischen Structur der zu untersuchenden Verbindung nach erwartet wird. Nach Eltekow (l. c.) nimmt die Fähigkeit der Oxyde, sich mit Wasser verbinden, mit der Zunahme des Moleculargewichts ab, was in letzter Zeit auch durch die Untersuchungen von Melikow und Kablukow über die Substitutionsderivate der Oxyde bestätigt worden ist. Melikow[2]) fand, dass die $\alpha\beta$-Methylglycidsäure $CH_3.CHC(CH_3)CO_2H$ (O-Brücke: $\diagdown O \diagup$) bei 100⁰ sich nur langsam mit Wasser verbindet, während die Glycidsäure CH_2CHCO_2H (O-Brücke: $\diagdown O \diagup$) schon bei Zimmertemperatur mit Wasser energisch reagirt. Kablukow zeigte, dass das Butallylmethylcarbinoloxyd $CH_2.CH(CH_2)_2CH(OH)CH_3$ (O-Brücke: $\diagdown O \diagup$) nach 20 stündigem Erwärmen mit Wasser bei 100^0 und 44 stündigem bei

[1]) Diese Berichte XVI Ref. 395.

[2]) Diese Berichte XVII, 420.

115^0 unverändert bleibt, während das Glycid $\underbrace{CH_2\,CH}_{O}\cdot CH_2OH$ sich schon bei Zimmertemperatur mit Wasser verbindet (Hawiot).

Mit einer ammoniakalischen Silberlösung, mit Fehling'scher Flüssigkeit, mit Lösungen von Magnesiumchlorid und Eisenchlorid tritt das Diisobutenyldioxyd wohl in Reaction, aber die Reactionen verlaufen relativ langsam. So z. B. erreichte die Verdrängung von Magnesiumoxydhydrat durch das Dioxyd $C_8H_{14}O_2$ aus einer gesättigten Lösung vvn Magnesiumchlorid noch nach zwei Wochen nicht ihr Ende. Der Kupferoxydul-Niederschlag, den das Dioxyd in der Fehling-schen Lösung gab, nahm während einer Woche fortwährend zu.

Mit Chlorwasserstoff (gasförmigem oder in Form von rauchender Salzsäure) reagirt das Dioxyd $C_8H_{14}O_2$ ziemlich energisch unter merklicher Wärmeausscheidung und Bildung eines flüssigen Dichlorhydrins, wahrscheinlich von der Structur

$$CH_2ClC(OH)(CH_3)C(OH)(CH_3)CH_2Cl.$$

Die Wahrscheinlichkeit gerade dieser Structur beruht auf den bekannten Fällen von Addition der Haloïdwasserstoffsäuren zu den organischen Oxyden und deren Substitutionsderivaten. J. Kablukow formulirt sogar die Gesetzmässigkeit dieser Reaction, indem er behauptet, dass das Halogen sich an das am meisten hydrogenisirte Kohlenstoffatom anlagere und das entstehende Hydroxyl an das am wenigsten hydrogenisirte.

Oktylerythrit, $C_8H_{14}(OH)_4$. Die Reaction des Dioxyds $C_8H_{14}O_2$ mit Wasser verläuft, wie gesagt, nur langsam und führt zur Bildung des vollständigen Dioxydhydrats — des Oktylerythrits. Von der bei 170—180^0 (unter 135 mm) siedenden Fraction löste sich, beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit 3—4 Volumen Wasser einen Tag hindurch, etwa $^1/_3$. Nach Verlauf von drei Tagen ging dann die Hälfte der öligen Flüssigkeit in Lösung. Nach nochmaligem Erwärmen von drei Tagen erreichte die Lösung $^2/_3$ und schien nicht mehr weiter zu gehen. Die Flüssigkeit hatte eine braungelbe Färbung angenommen. Das erhaltene Product wurde mit Wasser verdünnt (da das Dioxyd sich in dem entstandenen Oktylerythrit lösen konnte), die wässrige Lösung vom Oele getrennt und im verdünnten Raume bei Zimmertemperatur verdunstet. (Der Erythrit ist nicht flüchtig, doch da die Flüchtigkeit der Glykole und Glycerine mit der Zunahme ihres Molekulargewichtes grösser wird, so war vorauszusetzen, dass der Oktylerythrit die Fähigkeit besitzen werde, sich wenigstens mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen). Die erhaltene dicke Flüssigkeit wurde zur Entfernung der Beimengung von Dioxyd in möglichst wenig Wasser gelöst, durch Aether gefällt und im verdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Weise war es gelungen, den

Oktylerythrit $C_8H_{14}(OH)_4$ als eine dicke Flüssigkeit zu erhalten, die sich selbst beim Umkippen des Gefässes nicht ausgiessen liess. Der Geschmack desselben war bitter; in Wasser und Alkohol löste er sich leicht und war unlöslich in Aether. Zur Analyse wurden kleine Portionen des Oktylerythrits in gewogene Porzellanschiffchen gebracht und im Exsiccator bis zu constantem Gewichte getrocknet. Die Verbrennung mit Kupferoxyd, die im Sauerstoffstrome geführt werden musste, ergab folgende Resultate:

I. 0.3072 g der Substanz gaben 0.6149 g Kohlensäure und 0.2682 g Wasser.

II. 0.2442 g gaben 0.4876 g Kohlensäure und 0.2124 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_8H_{14}(OH)_4$	$C_8H_{14}(OH)_2O$
Kohlenstoff	54.63	54.50	53.93	60.00 pCt.
Wasserstoff	9.72	9.70	10.11	10.01 »

Es lag also eine Substanz von der Zusammensetzung $C_8H_{14}(OH)_4$ vor. Der Ueberschuss an Kohlenstoff und der Mangel an Wasserstoff lässt sich durch die Gegenwart einer geringen Menge unvollständiger Anhydride erklären, und zwar, aller Wahrscheinlichkeit nach, von Polyerythritalkoholen, Analoga der bekannten Polyäthylenglykole von Wurtz[1]) und des Polyglycerinalkohols von Lourenço[2]). Es ist diese Annahme schon aus dem Grunde wahrscheinlich, weil bei der Darstellung des Erythrits, $C_8H_{14}(OH)_4$, auch die Bedingungen zur Bildung von Anhydrohydraten vorliegen: nämlich die Einwirkung des Erythrits auf das Dioxyd und dessen erstes Hydrat.

Denselben Oktylerythrit, $C_8H_{18}O_4$, erhielt ich in bedeutender Menge aus dem Chlorhydrin, $C_8H_{14}(OH)_2Cl_2$, durch Erwärmen mit Wasser und Potasche. Das Dichlorhydrin wurde mit einem grossen Ueberschuss von Wasser und etwas Potasche bis zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt. Nachdem eine Woche lang erwärmt worden, war die Oelschicht fast vollständig verschwunden und die Flüssigkeit hatte eine braungelbe Färbung angenommen. Um den entstandenen Erythrit zu isoliren, wurde durch ein nasses Filter filtrirt, zum Filtrat Alkohol und soviel Potasche zugesetzt, dass zwei Schichten entstanden. Die obere alkoholische Schicht wurde abgegossen und das Ausziehen mittelst Alkohol zwei- oder dreimal wiederholt. Die auf diese Weise erhaltene alkoholische Lösung des Erythrits erwies sich nach dem Trocknen mit geschmolzener Potasche und dem Filtriren als viel Salze enthaltend. Die Entfernung der letzteren bot ebenso viele Schwierigkeiten wie beim Glycerin, da nicht destillirt werden konnte.

[1]) Ann. de Chim. (3) 69, 321.
[2]) Ann. de Chim. (3) 67, 299.

Beim Durchleiten eines trockenen Kohlensäurestromes durch die alkoholische Lösung schied sich ein reichlicher Niederschlag von saurem kohlensaurem Kalium aus.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols von der abfiltrirten Flüssigkeit blieben ein dicker Syrup und Krystalle zurück (ausserdem Potasche und etwas Chlorkalium). Die Menge der sich ausscheidenden Krystalle des Salzes nimmt augenscheinlich zu, wenn die Flüssigkeit mit Alkohol (von 95 pCt.) verdünnt wird. Die alkoholische Flüssigkeit wurde abfiltrirt, der Alkohol wieder abdestillirt, wobei wieder eine Ausscheidung von Salz erfolgte, und diese Manipulation noch etwa zehnmal wiederholt. Zuletzt wurde das Product durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mittelst Aether gereinigt und im Exsiccator getrocknet. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

St. Petersburg, den 7. November 1887.

662. J. Busz und Aug. Kekulé: Ueber Othoamide des Piperidins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 2. December.)

Orthoamide der in ihren Salzen einbasischen organischen Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure u. s. w., sind unseres Wissens bisher nicht dargestellt worden. Derartige Körper sollten auch, ähnlich wie die Orthosäuren selbst, entweder nicht existenzfähig oder wenigstens sehr unbeständig sein. Beständigere Körper sind vielleicht zu erwarten, wenn statt des unorganischen Amides ein Amid eingeführt wird, dessen Wasserstoffatome durch organische Radicale vertreten sind. Auch primäre Ammoniakbasen werden indess voraussichtlich noch keine beständigen Orthoamide erzeugen, weil hier das eine Amid: NHR' einem anderen noch Wasserstoff zu liefern im Stande ist. Hier dürfte eher die Bildung von Amidinen erwartet werden. Erst bei Anwendung secundärer Ammoniakbasen erscheinen beständige Orthoamide wahrscheinlich.

Der Eine von uns hat schon vor längerer Zeit versucht, durch Einwirkung der Trichloride der Ameisensäure, Essigsäure und Benzoësäure auf secundäre Basen von dem Typus: NHR'_2 (Diäthylamin, Aethylanilin und Diphenylamin) derartige Orthoamide darzustellen.

Die diesbezüglichen Versuche sind bis jetzt nicht zum Abschluss gekommen.

Bessere Resultate erhielten wir bei Anwendung des jetzt leicht zugänglichen Piperidins, also einer secundären Ammoniakbase von der Form $NH\overset{\prime\prime}{R}$.

Wird Methylchloroform, das Trichlorid der Essigsäure, mit überschüssigem Piperidin 4—5 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, so scheidet sich viel salzsaures Piperidin ab, und der flüssige Theil liefert bei Destillation im luftverdünnten Raum das gewünschte Orthoamid. Dieses Orthopiperid oder Tripiperid der Essigsäure siedet bei etwa 15 mm Druck bei 133—134°, bei gewöhnlichem Druck bei 261—263°. Die Analysen führen zu der Formel $CH_3 . CH(C_5H_{10}N)_3$, welche auch durch die Analyse eines krystallisirbaren und in Aether unlöslichen salzsauren Salzes mit 3 HCl und durch die Zusammensetzung eines aus heissem Wasser sich in goldgelben Blättchen abscheidenden Platinsalzes bestätigt wird. Mit Wasser kann das Tripiperid andauernd gekocht und selbst auf 150° erhitzt, auch mit verdünnter Schwefelsäure kann es Tage lang im Sieden erhalten werden, ohne dass bemerkbare Mengen von Essigsäure gebildet würden, eine Beständigkeit, welche einigermaassen bemerkenswerth erscheint, da Ehrenberg[1]) für das aus Trimethylenoxyd dargestellte Dipiperidinderivat des Formaldehyds und Klotz, wie Ehrenberg mittheilt, für das Dipiperid des Benzaldehyds ein so leichtes Zerfallen in die Generatoren beobachtet haben.

Das Trichlorid der Ameisensäure, das Chloroform, wirkt sehr langsam auf Piperidin. Wir haben hier mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt und durch Destillation der vom salzsauren Piperidin getrennten Flüssigkeit eine unter einem Druck von etwa 15 mm bei 98° siedende Base gewonnen, welcher nach verschiedenen Analysen die Formel $C_{16}H_{33}N_3O$ zukommt. Es scheint ein relativ beständiges Hydrat des gesuchten Orthoameisenpiperids vorzuliegen: $CH(C_5H_{10}N)_3, H_2O$.

Das Benzotrichlorid wirkt sehr leicht auf Piperidin ein. Schon nach einstündigem Erhitzen scheint die Reaction beendet. Ob in dem krystallisirenden Product des Orthopiperid der Benzoësäure vorliegt, ist noch nicht festgestellt.

Es war von Anfang an beabsichtigt, das angedeutete Thema in etwas ausgedehnter und systematischer Weise zu bearbeiten, und es sollten dabei auch die den Aldehyden und Ketonen entsprechenden

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem., N. F., 36, 126. — Im Auszuge »diese Berichte XX, Ref. 629.«

Orthoamide, auch des Piperidins, in den Kreis der Untersuchung gezogen werden. Nachdem die oben erwähnte Mittheilung von Ehrenberg, die wir im Original übersehen hatten und auf welche erst durch das Referat in diesen Berichten unsere Aufmerksamkeit gelenkt wurde, zu unserer Kenntniss gekommen ist, leisten wir selbstverständlich auf weitere Versuche über die Orthoamide der Aldehyde Verzicht. Wir halten es aber für geeignet, diese vorläufige Notiz zu veröffentlichen, um uns das Recht auf ruhige Weiterbearbeitung des angedeuteten Gebietes, so weit es nicht von Anderen schon betreten worden ist, zu wahren.

---

663. Alb. Vesterberg: Ueber Pimarsäuren.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. November.)

Lävopimarsäure.
(= β-Pimarsäure.)

Bei der Darstellung der Dextropimarsäure aus Galipot nach de[r] in einer früheren Mittheilung [1]) beschriebenen Methode erhält man ei[n] Gemenge von Natriumdextropimarat mit einem diesem sehr ähnliche[n] Natriumsalze von einer anderen Säure, welche ich loc. cit. β-Pimar[-]säure genannt habe. Diesen Namen will ich nunmehr gegen Lävo[-]pimarsäure vertauschen, nachdem es sich gezeigt hat, dass dies[e] Säure mit der Dextropimarsäure isomer aber linksdrehend ist.

Trotz mehrerer Versuche ist es mir nicht gelungen, eine sicher[e] Methode zu finden, um Lävopimarsäure von Dextropimarsäure zu trennen[.] Zwar ist die Lävopimarsäure in, wie es scheint, allen Lösungsmittel[n] beträchtlich leichter löslich als die Dextroprimarsäure und bleibt dahe[r] beim Umkrystallisiren von dieser in den Mutterlaugen zurück. E[s] zeigte sich indessen unmöglich, die Lävopimarsäure durch fractionirte[s] Umkrystallisiren zu reinigen, weder wenn Alkohol, noch wenn ander[e] Lösungsmittel wie Aether oder Ligroïn verwendet wurden. Man er[-]hält nämlich auf diese Weise nur eine körnige Kruste oder ein feine[s] Krystallmehl von variirendem und unsicherem Schmelzpunkte. Zu[-]fälligerweise bildeten sich jedoch einmal, als ich eine alkoholisch[e] Lösung freiwillig verdunsten liess, einige ziemlich grosse, auf der ers[ten]

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2167.

gebildeten Kruste aufgewachsene, prismatische Krystalle. Diese gaben nach Umkrystallisiren aus Alkohol 1 g nahezu völlig reine Lävopimarsäure in schönen, grossen Krystallen. — Leider zeigte es sich nicht möglich, durch Wiederholung desselben Verfahrens etwas mehr von der Säure zu erhalten. Ebensowenig gelang der Versuch, die beiden Säuren durch heisses Ammoniak zu trennen. Denn obgleich reine Dextropimarsäure darin fast unlöslich ist [1]), lösten sich die gemengten Säuren leicht und vollständig. Ein ähnliches, eigenthümliches Verhalten zeigte ein Gemenge der Natriumsalze der beiden Säuren. Es war nämlich in Aether leicht und vollständig löslich, obgleich wenigstens das Natriumsalz der Dextropimarsäure, wenn völlig rein, in Aether fast unlöslich ist [1]).

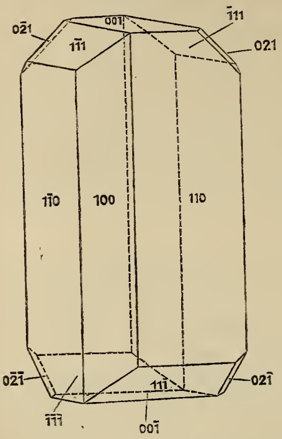
Mit der geringen, auf obenerwähnte Weise erhaltenen Quantität reiner Lävopimarsäure habe ich indessen, um die Säure von Dextropimarsäure und ähnlichen Harzsäuren zu unterscheiden, einige Versuche gemacht, deren Resultat hier mitgetheilt wird.

Eigenschaften. Lävopimarsäure ist in Wasser unlöslich. In allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln löst sie sich ziemlich leicht, und zwar leichter als Dextropimarsäure. Eine bei 15^0 gesättigte Lösung in 98procentigem Alkohol enthielt 9.28 pCt. Säure, d. h. 1 Theil Säure löst sich in 10.8 Theilen Alkohol. — Ebensowenig wie Dextropimarsäure wird Lävopimarsäure bei der Aufbewahrung oder durch Erhitzen auf 100^0 verändert. Wie gesagt ist die Säure linksdrehend, und zwar dreht sie nahezu viermal stärker links wie Dextropimarsäure rechts. $\alpha_{[D]}$ wurde für eine alkoholische Lösung, welche auf 100 ccm 3.174 g Säure enthielt, zu —272^0 erhalten. Die Säure ist daher zu den am stärksten drehenden Substanzen zu rechnen. Die verwendete Lävopimarsäure schmolz nicht ganz glatt bei 140—150^0, und war daher vielleicht noch mit etwas Dextropimarsäure verunreinigt. Indessen änderte sich der Schmelzpunkt nicht bei mehreren Umkrystallisirungen der Säure aus Alkohol, und da die Säure ausserdem sehr vorzüglich krystallisirte (siehe unten), darf wohl mit Recht geschlossen werden, dass diese Verunreinigung sehr gering gewesen ist. Uebrigens habe ich auch bei mehreren anderen aus Harzen erhaltenen Substanzen beobachtet, wie stark die Schärfe des Schmelzpunktes durch geringe Verunreinigungen beeinflusst wird.

Krystallform. Die Lävopimarsäure ist durch eine ganz eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Trotz der geringen Menge des Materials war es leicht, beinahe centimeterlange, gut ausgebildete Prismen zu erhalten. Hr. Professor W. C. Brögger in

[1]) Diese Berichte XIX, 2171.

Stockholm hat die Güte gehabt, auch diese Krystalle zu messen, und hat über deren krystallographisch-optische Verhältnisse folgendes mitgetheilt:



Lävopimarsäure.

Krystallsystem rhombisch, sphenoidisch-hemiëdrisch.

Nach der gewählten Stellung sind die meisten Krystalle nach der Verticalaxe ausgezogen mit prismatischem Typus. Die beobachteten Formen sind: $m = \infty P$, (110), $a = \infty \bar{P} \infty$, (100), $p = \div \frac{P}{2}$, $x(1\bar{1}1)$, $q = 2 \breve{P} \infty$, (021), $c = 0P$ (001).

Axenverhältniss:

a : b : c = 0.81042 : 1 : 0.61407.

	Gemessen	Berechnet
110 : 1$\bar{1}$0	78° 2′	78° 2′ 40″
110 : 100	38° 24 — 39° 42′	39° 1′ 20″
100 : 001	90°	90°
021 : 001	50° 42′	50° 50′ 50″
021 : 0$\bar{2}$1	101° 18′	101° 41′ 40″
1$\bar{1}$1 : $\bar{1}$11	88° 31 — 88° 34′	88° 34′
1$\bar{1}$1 : 1$\bar{1}$0	45° 40′	45° 43′
1$\bar{1}$1 : 001	44° 17′ *	44° 17′ *
1$\bar{1}$1 : 100	57° 9′ *	57° 9′ *

Die Flächen von $\div \frac{P}{2}$ waren vorzüglich ausgebildet und liessen sich ebenso wie die Flächen von 0P und $\infty \bar{P} \infty$ mit grösster Genauigkeit messen; dagegen waren die Flächen des Prisma ∞P und meistens auch diejenigen von $2 \breve{P} \infty$ weniger vollkommen. Die sphenoidische Hemiëdrie war an sämmtlichen Krystallen ganz ausgesprochen; an einigen Krystallen mit beiden Enden waren sämmtliche vier Flächen von $\div \frac{P}{2}$, 1$\bar{1}$1, $\bar{1}$11, 11$\bar{1}$ und $\bar{1}\bar{1}$... vorherrschend ausgebildet. Das positive Spenoid wurde niemals beob

achtet. Der gewöhnliche Typus der Krystalle ist auf der Figur dargestellt; einige wenige Krystalle waren dicktafelförmig nach $\infty \bar{P} \infty$, übrigens aber mit derselben Ausbildung, wie die anderen. Sehr häufig waren zwei parallele Flächen $1\bar{1}0$ und $\bar{1}10$ in der Verticalzone vorherrschend und dementsprechend am einen Ende die Flächen $1\bar{1}1$ und $\bar{1}11$ breit, am anderen die Flächen $11\bar{1}$ und $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ schmal ausgebildet.

Die optische Axenebene ist parallel dem Makropinakoid, die spitze, wahrscheinlich positive, Bissectrix parallel der Makrodiagonale, die stumpfe Bissectrix parallel der Verticalaxe.

	Rothes Glas	Natriumlicht	Blaues Glas
2 E	110° 58′	110° 22′	109° 33′
2 Ha	66° 13′	65° 56′	65° 32′
2 Ho	130° 31′	131° 1′	131° 26′
daraus			
2 Va	62° 3′	61° 45′	61° 23′
und			
β	1.5986	1.5998	1.6002

Die unter 2 Ha und 2 Ho angeführten Messungen wurden in Mohnöl mit einem Brechungsexponenten n für mittlere Strahlen (Natriumlicht) von 1.5087 ausgeführt; die mittelst des blauen Glases erhaltenen Zahlen sind nicht genau, da dasselbe zu viel der anderen Theile des Spectrums durchgehen liess. Sie sind nur angeführt, um die Grösse der Dispersion anzudeuten; dieselbe ist, wie man sieht, recht bedeutend, im Sinne $\varrho > v$.

Die Lävopimarsäure zeigt also in Uebereinstimmung mit ihrer beobachteten Drehung der Polarisationsebene in ihrer Lösung, wie zu erwarten war, eine durch die vorherrschende Ausbildung des linken Sphenoids am Ende der Krystalle sehr ausgesprochen hervortretende sphenoidisch-hemiëdrische Ausbildung; die Krystalle derselben weisen keine nähere Relation zu den früher von mir untersuchten[1]) Krystallen der Dextropimarsäure auf.«

Zusammensetzung. Dass die Lävopimarsäure mit der Dextropimarsäure isomer ist und daher der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ entspricht, geht aus folgender Elementaranalyse hervor:

	Gefunden	Berechnet
C	79.29	79.47 pCt.
H	10.16	9.93 »

[1]) Diese Berichte XIX, 2168.

Salze der Lävopimarsäure.

Wie Dextropimarsäure scheint auch Lävopimarsäure leicht krystallisirende Salze zu geben. In Ermangelung von Material habe ich jedoch keine solchen analysiren können.

Das Natriumsalz wird wie Natriumdextropimarat erhalten und gleicht, was Aussehen und Löslichkeit betrifft, völlig diesem; doch scheint es in Aether etwas leichter löslich zu sein.

Das Ammoniumsalz erhält man durch Lösen der Säure in heissem, verdünntem Ammoniak, worin sie im Gegensatz zu der Dextropimarsäure leicht löslich ist. Uebrigens gleicht das Salz sehr dem Ammoniumdextropimarat.

Das Bleisalz, erhalten wie das Bleidextropimarat, bildet wie dieses kleine Nadeln, die auch in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Vergleichung zwischen Dextro- und Lävopimarsäure.

	Dextropimarsäure	Lävopimarsäure
Optisches Drehungsvermögen	Rechtsdrehend $\alpha_{[D]} = +72.5^0$	Linksdrehend $\alpha_{[D]} = -272^0$
Krystallsystem: a : b : c	Rhombisch 0.71627 : 1 : 1.89533*)	Rhombisch, sphenoidisch-hemiëdrisch 0.81042 : 1 : 0.61407
Schmelzpunkt	210—211⁰	140—150⁰
Löslichkeit bei 15⁰ in Alkohol von 98 pCt.	1 : 26.36	1 : 10.8
Verhalten zu heissem Ammoniak	Schwerlöslich	Leichtlöslich

Wenn man nun diese Eigenschaften der Dextro- und Lävopimarsäure mit Cailliot's Angaben über Pyromarsäure[1]) vergleicht, wird es sehr wahrscheinlich, dass diese Säure ein Gemenge der beiden erwähnten Säuren gewesen ist. Und in Betracht des für Pyromarsäure angegebenen Drehungsvermögens ($\alpha_{[D]} = -66^0$) erhellt es, dass in diesem Gemenge gerade die Dextropimarsäure überwiegend gewesen ist. Denn wenn man annehmen darf, dass die beiden Säuren auch mit einander gemengt obenerwähntes Drehungsvermögen zeigen, so

*) Einer neuen Bestimmung von Prof. W. C. Brögger gemäss. Siehe Bihang t. Kongl. Svenska Wet.-Akad. Förhandlingar Bd. 13 No. 3 S. 20 1887. Stockholm.

[1]) Bull. soc. chim. de Paris 21, 389.

würde ein Gemenge von 1 Theil Lävopimarsäure mit etwas mehr als 2 Theilen Dextropimarsäure das genannte Drehungsvermögen von -66^0 zeigen. Dann aber schien es nicht zweckmässig, für Lävopimarsäure den Namen Pyromarsäure zu behalten, um so weniger, als Laurent mit diesem Namen eine Säure bezeichnet hat, welche er nachher als identisch mit Sylvinsäure ansah[1]).

Upsala. Universitätslaboratorium, im November 1887.

---

664. Carl Gelzer: Ueber Derivate des *p*-Amidoisobutylbenzols.

(Eingegangen am 30. November.)

Unter den höhern Homologen des Anilins ist das Amidoisobutylbenzol verhältnissmässig leicht zugänglich.

Derivate der isobutylirten Base mit Substituenten am Benzolkern scheinen noch wenige bekannt zu sein. Die einlässliche Untersuchung solcher Derivate war daher wünschenswerth, und zwar namentlich auch rücksichtlich der Frage: ob sich die Substitutionsprocesse am *p*-Amidoisobutylbenzol in analoger Weise wie am *p*-Toluidin vollziehen, beziehungsweise an correspondirenden chemischen Orten stattfinden.

Veranlasst durch Hrn. Professor Merz suche ich diese Aufgabe, wenigstens in ihren wichtigsten Partien, zu lösen, und theile vorläufig etliche Ergebnisse mit.

Das von mir benutzte farblose, ölige Amidoisobutylbenzol siedete beinahe vollständig von 235—237°. Daraus wurde mit Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung dargestellt.

Bei der Nitrirung dieses Körpers war nach anderweitigen Erfahrungen, namentlich mit dem *p*-Acettoluid, in erster Linie ein mit Bezug auf die Amidogruppe orthosubstituirtes

Mononitroacetylamidoisobutylbenzol

$$(C_4H_9)(NO_2)C_6H_3 . NHC_2H_3O$$

zu gewärtigen.

Die gepulverte, trockene Acetylverbindung wurde zu mit Eis gekühlter Salpetersäure vom Vol.-Gewicht 1.485 nach und nach in kleinen Portionen gesetzt. Sie löste sich mit intensiv gelber Farbe rasch auf. Die Reaction ist ziemlich lebhaft, kann jedoch bei vor-

---

[1]) Vergl. meine frühere Mittheilung, diese Berichte XVIII, 3334.

sichtigem Operiren in Grenzen gehalten werden, so dass Untersalpetersäuredämpfe nicht auftreten.

Nach durchgeführter Nitrirung wird die saure Lösung in überschüssiges Eiswasser gegossen, der hierbei gebildete gelbe, flockig krystallinische Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt. Schmelzpunkt constant 104.5°.

Analysenergebniss nach Erwartung.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_3$	Gefunden
Kohlenstoff	61.02	61.04 pCt.
Wasserstoff	6.78	6.45 »

Das Nitroacetylamidoisobutylbenzol krystallisirt aus vielem heissem Wasser oder aus verdünntem Weingeist in gelben, feinen Nädelchen von schwach aromatischem Geruch. Es siedet nicht ganz ohne Zersetzung bei 250—252°. Siedepunkt der Benzoësäure unter identischen Umständen 244°.

Nitroamidoisobutylbenzol: $(C_4H_9)(NO_2)C_6H_3 . NH_2$.

Versetzt man das Nitroacetylamidoisobutylbenzol mit kalter alkoholischer Kalilauge, so stellt sich alsbald starke Erhitzung ein und die anfänglich gelbe Lösung wird rothgelb. Ist alle Reaction vorüber, so fallen auf Zusatz von Wasser massenhaft rothgelbe Krystalle aus. Sie wurden durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt constant bei 106.5°.

Der Stickstoffgehalt des Präparats stimmte genügend auf die erwartete Nitroamidobase.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	14.43	14.81 pCt.

Das Nitroamidoisobutylbenzol krystallisirt aus verdünntem, warmem Weingeist in gelbrothen, kurzen, verflachten Nädelchen bis Blättchen. In kaltem Wasser löst es sich so gut wie nicht, in kochendem Wasser nur sehr wenig, aber in Alkohol und Benzol schon in der Kälte leicht und sehr leicht in Aether. Farbe der Lösungen gelbroth.

Die Verbindungen der Nitroamidobase mit Säuren, als salzsaures, schwefelsaures, oxalsaures Salz und sogar das Platindoppelsalz und Pikrat, sind insgesammt leicht lösliche und daher wenig charakteristische Körper, auf deren nähere Untersuchung verzichtet wurde.

Reductionsmittel wirken auf die Nitrobase leicht ein.

Diamidoisobutylbenzol: $C_4H_9 . C_6H_3(NH_2)_2$.

Ich setzte zur Lösung des Nitroamidoisobutylbenzols in warmer concentrirter Salzsäure die berechnete Menge Zinnsalz. Sofort trat starke Erhitzung ein und die ursprünglich gelbrothe Farbe der Lösung schlug ins Hellgelbe um. Das Zinn wurde schliesslich mit Zink aus-

gefällt, dann viel überschüssiges Aetznatron zugegeben und die farblos gewordene Flüssigkeit bis zur Erschöpfung mit Aether extrahirt. Der ätherische, zunächst mit Aetzkali von allem Wasser befreite Auszug liess auf dem Wasserbade eine gelbbraune krystallinische Masse zurück, welche am besten durch Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt wird. Sie destillirte constant bei 280—282° (Siedepunkt des Diphenylamins c. p. 294°) und erstarrte in der Vorlage zu einem hellgelben, strahlig krystallinischen Körper, welcher durch Krystallisation aus Wasser farblos erhalten wurde, und dann einheitlich bei 97.5° schmolz.

Die Analyse des Präparats bestätigte, dass das erwartete Diamidoisobutylbenzol, $C_{10}H_{16}N_2$, entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	73.17	73.12 pCt.
Wasserstoff	9.76	9.69 »

Die Diamidobase krystallisirt aus warmem Wasser in farblosen, glimmerartigen, dicken Blättern bis Tafeln. Sie sublimirt unschwer zu blättrigen Krystallen. Beim Aufbewahren färbt sie sich, auch wenn sie in Röhren eingeschmolzen ist, hellblau, dann immer dunkler, bis schliesslich schmutzig dunkelblau. Im Glasrohr eingeschmolzene Stücke zerbröckeln allmählich unter Bildung von pulvriger bis körniger Substanz. Die sublimirte Base hingegen ist luftbeständig. In kaltem Wasser löst sich die Diamidobase nur sehr schwer, in kochendem leicht, ebenso schon in kaltem Alkohol, Aether oder Benzol. Ihre Salze krystallisiren leicht.

Salzsaures Salz, $C_{10}H_{16}N_2 . 2HCl$,

wurde aus einer Lösung der Base in Alkohol durch Chlorwasserstoff in weissen, glänzenden Blättchen abgeschieden und aus warmem Alkohol umkrystallisirt.

Untersucht schwefelsäuretrockenes Präparat:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Chlor	29.96	29.73 pCt.

Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser, auch in heissem Alkohol leicht löslich, aber nur wenig löslich in kaltem Alkohol und nicht löslich in Benzol und Aether.

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Kaliumbichromat erzeugt einen braunen, pulvrigen Niederschlag.

Pikrinsaures Salz: $C_{10}H_{16}N_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vermischte benzolische Lösungen des Diamidoisobutylbenzols und von Pikrinsäure bilden sofort einen hellgelben, nadlig-krystallinischen Niederschlag. Derselbe wurde durch Krystallisation aus verdünntem, warmem Weingeist in hellgelben, feinen Nädelchen erhalten.

Untersucht schwefelsäuretrockenes Salz:

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	73.63	73.91 pCt.

Die Pikrinsäureverbindung löst sich in kaltem Wasser gar nicht, in kochendem sehr wenig, desgleichen in Aether, nicht in Benzol, aber leicht in Weingeist. Auf Platinblech brennt sie, nach vorausgegangener rothbrauner Färbung, mit rothgelber, russender Flamme ab.

Oxalsaures Salz: $(C_{10}H_{16}N_2)_2 . H_2C_2O_4$.

Wird zu einer alkoholischen Lösung der Base eine gleichnamige Lösung von Oxalsäure gesetzt, so bildet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Blättchen erhalten wurde.

Analysenergebniss mit schwefelsäuretrockener Substanz:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Kohlenstoff	63.16	63.34 pCt.
Wasserstoff	8.14	8.32 »

Das oxalsaure Salz wird nur von kochendem Wasser ziemlich leicht gelöst, von kochendem Weingeist wenig und gar nicht von Aether.

Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schön grün.

Haben die Ammoniakreste im Molekül des Diamidoisobutylbenzols wirklich die Orthostellung zu einander, so muss diese Base mit Phenanthrenchinon und Benzil, nach Vorgang anderer Orthodiamine, beständige, säurefeste Condensationsproducte (Phenazine) bilden.

Phenanthro-isobutylphenazin, $\begin{matrix} C_6H_4 . C . N \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ C_6H_4 . C . N \end{matrix} > C_6H_3 . C_4H_9$.

Phenanthrenchinon wurde in Eisessig aufgenommen und die berechnete Menge in Alkohol gelöster Base zugegeben. Beinahe sofort oder nach kurzem Stehen erfolgte eine reichliche Ausscheidung lichtgelber, verfilzter Nadeln, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt des Präparats einheitlich 146.5°.

Die Analyse stimmte auf das Phenanthro-isobutylphenazin:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	85.71	85.50 pCt.
Wasserstoff	5.95	5.78 »

Bildungsgleichung des neuen Phenazins offenbar:

$$\begin{matrix} C_6H_4 . CO \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ C_6H_4 . CO \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix} > C_6H_3 . C_4H_9$$

$$= \begin{matrix} C_6H_4 . C . N \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ C_6H_4 . C . N \end{matrix} > C_6H_3 . C_4H_9 + 2H_2O.$$

Das Phenanthro-isobutylphenazin ist in kochendem Wasser nicht unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich kaum, in kochendem schwer, in Benzol und Aether schon in der Kälte leicht.

Concentrirte Salzsäure wirkt auf das obige Phenazin wohl lösend, aber auch bei Siedehitze nicht zersetzend ein. Durch concentrirte Schwefelsäure entsteht eine prachtvolle kirschroth gefärbte Lösung, und diese Reaction ist so empfindlich, dass auch geringe Spuren der Verbindung sie noch intensiv geben. Auf Zusatz von Wasser tritt der farblose Zustand ein.

Das Phenanthro-isobutylphenazin ist eine sehr schwache Base. Seine Salze werden durch Wasser leicht zersetzt.

Salzsaures Salz, $C_{24}H_{20}N_2 . 2HCl$.

Dasselbe fällt aus einer benzolischen Lösung des Phenazins mit Chlorwasserstoff in hellgelben krystallinischen Flocken nieder, welche in verdünnter, warmer Salzsäure gelöst und daraus in feinen, gelben Nädelchen erhalten wurden.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Chlor	9.55	9.25 pCt.

Versuche, das salzsaure Salz aus Weingeist umzukrystallisiren, lieferten an dessen Stelle freie, nahezu weisse Base, und es zersetzte sich in dieser Weise auch beim Liegen an der Luft.

Benzilo-isobutylphenazin, $\begin{matrix} C_6H_5 . C . N \\ \vdots \quad \vdots \\ C_6H_5 . C . N \end{matrix} > C_6H_3 . C_4H_9$.

Vermischt man gleichmoleculare Mengen von Diamidoisobutylbenzol und Benzil in warmer, alkoholischer Lösung und lässt erkalten, so erfolgt eine reichliche, feinnadlige Ausscheidung, die wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt wurde.

Analysenergebniss:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Kohlenstoff	85.21	85.23 pCt.
Wasserstoff	6.51	6.64 »

Das Benzilo-isobutylphenazin bildet nahezu weisse, feine Nädelchen vom Schmp. 144°. In Wasser ist es ganz unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht, in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Am besten krystallisirt man es aus verdünntem Weingeist.

Die basischen Eigenschaften des Benzilderivats sind sehr schwach. Concentrirte Mineralsäuren lösen es mit gelbrother Farbe zwar auf, aber sie lassen es beim starken Verdünnen mit Wasser unverändert wieder fallen.

Immerhin habe ich ein

Salzsaures Salz, $(C_{24}H_{22}N)_2 . HCl$,

aus der warmen salzsauren Lösung der Base als ein grünliches, schwach krystallinisches Pulver erhalten können.

Chlorgehalt der schwefelsäuretrockenen Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	5.12	4.95 pCt.

Die Salzsäureverbindung wurde nicht nur durch Wasser, sondern unschwer auch durch Weingeist und Benzol zersetzt.

Noch sei erwähnt, dass ich durch Einwirkung von Zinnsalz und Salzsäure auf das Nitroacetylamidoisobutylbenzol u. s. w. nach üblichem Verfahren eine weisse, central gruppirte Blättchen bildende Substanz, offenbar die Anhydrobase $C_4H_9 . C_6H_3 \left\langle {N \atop NH} \right\rangle C . CH_3$, erhalten habe, welche sich aber an der Luft rasch rothbraun, dann dunkelbraun färbte und auch sonst nur wenig erquickliche Eigenschaften besass, wesshalb auf ihre nähere Untersuchung verzichtet wurde.

Zusammenfassung.

Das acetylirte *p*-Amidoisobutylbenzol liefert, wenn vorsichtig nitrirt, ein

Nitroacetylamidoisobutylbenzol, $(C_4H_9).(NO_2)C_6H_3.NHC_2H_3O$.

Gelbliche, feinnadelig krystallisirende Substanz. Schmilzt bei 104.5°; destillirt mit geringer Zersetzung bei 250—252°.

Bei Verseifung entsteht:

Nitroamidoisobutylbenzol, $(C_4H_9)(NO_2)C_6H_3 . NH_2$.

Rothgelbe Krystallnadeln. Schmp. 106.5°. Durchweg leicht lösliche Salze. Reductionsmittel erzeugen:

Diamidoisobutylbenzol, $C_4H_9 . C_6H_3(NH_2)_2$.

Dicke, farblose Blätter bis Tafeln. Schmp. 97.5°. Sdp. 280—282°. Nur sublimirte Base luftbeständig. Salze wohl charakterisirt und krystallisiren leicht.

Diamidobase giebt mit Phenanthrenchinon und Benzol säurefeste und gut krystallisirende Condensationsproducte, nämlich das Phenanthro-isobutylphenazin und Benzilo-isobutylphenazin:

$$\begin{matrix} C_6H_4 . C . N \\ \vdots \quad\;\; \vdots \quad\;\; \vdots \\ C_6H_4 . C . N \end{matrix} > C_6H_3 . C_4H_9 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5 . C . N \\ \vdots \quad\;\; \vdots \quad\;\; \vdots \\ C_6H_5 . C . N \end{matrix} > C_6H_3 . C_4H_9.$$

Obige Substanzen haben sehr schwach basischen Charakter. Ihre Salze zersetzen sich leicht mit Wasser und sogar Weingeist.

Die Erlangung von Körpern der Phenazinreihe mit dem Diamidoisobutylbenzol beweist, dass seine zwei Amidogruppen zu einander Orthostellung haben.

Weitere Untersuchung von Reactionsverhältnissen und Derivaten des *p*-Amidoisobutylbenzols wird vorbehalten.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

665. Samuel C. Hooker: Zur Kenntniss des Purpurogallins.

(Eingegangen am 21. November.)

Ich habe kürzlich beobachtet, dass sich Purpurogallin in beträchtlicher Menge bei der Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Pyrogallol bildet und machte in Folge dessen einige Versuche, ob sich durch dieses oxydirende Agens ein besseres Product erhalten liesse als auf den bisher üblichen Wegen. Das grosse Interesse, welches das Purpurogallin durch die Untersuchung von Nietzki und Steinmann[1]) erlangt hat, bildet Grund genug zur Mittheilung dieser Resultate.

87 g Kaliumferricyanid löst man in 330 ccm kalten Wassers auf, filtrirt die Lösung, wenn nöthig, und fügt sie auf einmal zu 20 g Pyrogallol hinzu, welches ebenfalls in 330 ccm kalten Wassers aufgelöst ist. Fast sofort entwickelt sich Gas, die Lösung verliert ihre tiefrothe Farbe und Purpurogallin scheidet sich aus. Nach Verlauf einer halben Stunde ist die Oxydation beendet und das Purpurogallin wird abfiltrirt und getrocknet. Auf diese Weise können 13.5 bis 14 pCt. vom angewandten Gewicht des Pyrogallols gewonnen werden. Beim Stehen scheidet die Lösung noch eine weitere Menge von Purpurogallin aus; indessen ist diese sehr gering und weniger rein als die zuerst erhaltene.

Durch Vermehrung der Menge des Kaliumferricyanids lässt sich die Ausbeute etwas verbessern, indessen ist das Purpurogallin nicht so rein, als wenn man auf die oben beschriebene Weise verfährt.

Eine interessante Thatsache, welche, soviel ich weiss, bisher noch nicht beobachtet wurde, ist die Bildung von Purpurogallin durch Oxy-

[1]) Diese Berichte XX, 1277.

dation der Gallussäure. Wenn man eine geringe Menge von Kaliumnitrit zu einer Lösung von Gallussäure in kaltem Wasser giebt, so wird diese dunkel und Gasblasen entweichen. Beim Ausschütteln der Lösung mit Aether, Verdampfen des Extracts zur Trockne und Behandlung der so erhaltenen krystallinischen Masse mit kaltem Wasser erhält man als unlöslichen Rückstand eine Substanz, die dem Purpurogallin in Aussehen und Eigenschaften gleicht.

Fügt man eine Spur von salpetriger Säure zu Purpurogallin, welches in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst ist, so geht die rothe Farbe der Lösung in ein intensives Violet über. Diese Reaction ist äusserst empfindlich und charakteristisch. Mit sehr geringen Mengen der Substanz lässt sich dieser Versuch derart ausführen, dass man sie in Schwefelsäure gelöst 1—2 Minuten den aus concentrirter Salpetersäure entweichenden Dämpfen aussetzt. Die violette Farbe verschwindet indessen bald. Fügt man Kaliumnitrit zu der Schwefelsäure-Lösung, so entsteht ebenfalls dasselbe intensive Violett.

---

666. C. Graebe: Ueber Auramin.

(Eingegangen am 1. December.)

In dem diesjährigen Maiheft des Moniteur scientifique habe ich einige Resultate einer Untersuchung über Auramin mitgetheilt. Inzwischen ist eine Arbeit von Baither[1]) erschienen, welche dieses Gebiet bis zu einem gewissen Grad berührt, und kürzlich hat W. Fehrmann[2]) eine Abhandlung über Auramin veröffentlicht. Aus der letzteren geht nun hervor, dass meine Publikation den deutschen Fachgenossen nicht allgemein bekannt geworden ist. Ich theile daher auch an dieser Stelle meine Resultate mit und gehe in erster Linie ausführlicher auf die Entdeckung der Phosgenfarbstoffe ein, da dieselbe bisher nicht genügend klargelegt ist und es mir möglich ist, mich auf verschiedene Actenstücke zu stützen.

Hrn. A. Kern gebührt das Verdienst, die Anregung zur industriellen Benutzung eines so schwierig zu handhabenden Körpers wie das Kohlenoxychlorid gegeben zu haben, indem er dasselbe zur Gewinnung des von Michler 1876 entdeckten Tetramethyldiamidobenzophenons benutzte und letzteres in das sogen. Krystallviolett, salzsaures

---

[1]) Diese Berichte XX, 1731.
[2]) Diese Berichte XX, 2844.

Hexamethylrosanilin nach A. W. Hofmann's Untersuchung, überführte. Die ersten Versuche im Grossen wurden von demselben zu Anfang des Jahres 1883 in der chemischen Fabrik der Herren Bindschedler & Busch in Basel angestellt. Kern hatte das erwähnte Keton zu Tetramethyldiamidobenzhydrol reducirt und aus diesem durch Condensation mit Dimethylanilin entsprechend der Hemilian'schen Synthese von Triphenylmethan, ein Leukoderivat (Hexamethylparaleukanilin) erhalten, welches durch Oxydation in Krystallviolett übergeht. Diese Methode bildet den Gegenstand eines später von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik genommenen Patents[1]).

Nachdem durch die Versuche von Kern der Beweis geliefert war, dass Phosgen fabrikmässig dargestellt und angewandt werden kann, wurde infolge eines im Frühjahr 1883 abgeschlossenen Vertrages zwischen der Firma Bindschedler & Busch und der B. Anilin- und Soda-Fabrik die weitere Ausarbeitung dieses Gebiets in diesen beiden Fabriken in Angriff genommen. Aus der gemeinschaftlichen Untersuchung der Herren Kern und Caro ergab sich als erstes Resultat die Beobachtung, dass violette Farbstoffe direct durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin und ähnliche Basen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen. Dasselbe ist in einem Patent niedergelegt, welches vor obigem eingereicht worden war[2]). Gestützt auf die Synthese von Aurin aus Dioxybenzophenon und Phenol unter Mitwirkung von Phosphorchlorür nach Caro und Graebe fand Caro, dass auch das Keton von Michler sich mit den aromatischen Basen durch Mithülfe der Phosphorchloride zu Triphenylmethanfarbstoffen condensiren lässt, wobei als Zwischenproducte Chloride entstehen, die sich von dem angewandten Keton herleiten und auch isoliren lassen.

Dieses wichtige Resultat wurde gleichfalls durch die Herren Kern und Caro weiter studirt und führte zu dem Verfahren, auf dem heute die Gewinnung des Krystallvioletts und ähnlich constituirter blauer und grüner Farbstoffe beruht und Gegenstand eines umfangreichen Patents bildet[3]).

Im weiteren Verlaufe ihrer Versuche, das Tetramethyldiamidobenzophenon technisch zu verwerthen, gelangten die Herren Kern und Caro zur Entdeckung des Auramins und der substituirten Auramine. Wie in dem betreffenden Patent[4]) angeführt ist, wirkt Ammoniak nicht auf das Michler'sche Keton, dagegen leicht und schon in der Kälte auf die aus letzterem mit Phosphorchlorür oder Phosphoroxychlorid erhaltenen Halogenderivate. Eine bequemere Darsellungsweise lieferte

---

[1]) D. R.-P. No. 27062 (23. October 1883). Diese Berichte XVII, Ref. 244.
[2]) D. R.-P. No. 26016 (21. August 1883). Diese Berichte XVII, Ref. 60.
[3]) D. R.-P. No. 27889 (18. December 1883). Diese Berichte XVII, Ref. 339.
[4]) D. R.-P. No. 29060 (11. März 1884). Diese Berichte XVII, Ref. 452.

aber die Mithülfe von Chlorzink. Wird Tetramethyldiamidobenzophenon mit Salmiak und Chlorzink auf 150—160° erhitzt, so entsteht der neue gelbe Farbstoff.

$$\begin{matrix} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} \Big> CO + NH_4Cl$$

$$= H_2O + \begin{matrix} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} \Big> C = NH, HCl.$$

Seit 1884 ist das Auramin in den Handel gekommen und hat namentlich als Mischfarbe mit anderen basischen Farbstoffen, die mit Tannin gebeizte Baumwolle färben, grossen Werth erlangt. An Stelle des Chlorammoniums oder anderer Ammoniaksalze kann auch Acetamid[1]) oder Harnstoff[2]) benutzt werden. Ferner lässt sich nach Kern das Michler'sche Keton durch Tetramethyldiamidothiobenzophenon ersetzen.

Da es nach der Bildungsweise des Auramins ziemlich wahrscheinlich war, dass dieser Farbstoff die Gruppe, C : NH, enthalte, so unternahm ich, unterstützt von meinem damaligen Assistenten, Herrn Dr. Schudel, die Untersuchung desselben, um genauere Kenntniss über das Verhalten dieser Atomgruppirung zu gewinnen und dieselbe zur Beurtheilung der Constitution des Phtalimids benutzen zu können, worauf ich an einer anderen Stelle zurückkommen werde.

Eigenschaften des Tetramethyldiamidobenzophenons, $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$.

Während nach Michler der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 179° liegt und derselbe später von Wichelhaus wie von Baither zu 178° angegeben wird, schmilzt das Tetramethyldiamidobenzophenon nach Fehrmann bei 172—172,5°. Nach meinen Beobachtungen sind gleichfalls die älteren Angaben zu hoch. Ich habe den Schmelzpunkt bei 174° (Quecksilberfaden ganz im Bad) gefunden, und zwar übereinstimmend für Tetramethyldiamidobenzophenon, welches aus dem technischen Product durch Umkrystallisiren oder aus dem Auramin oder aus dem unten besprochenen Thioketon erhalten war. Das Tetramethyldiamidobenzophenon destillirt bei einer über 360° liegenden Temperatur; doch wird dabei ein erheblicher Theil zersetzt. Gut gereinigt erscheint das Michler'sche Keton fast farblos, doch besitzt es meiner Ansicht nach einen ganz schwach gelblichen Stich. Schmilzt man es, so nimmt es im geschmolzenen Zustand immer eine deutlich

[1]) D. R.-P. No. 38433 (3. Juni 1886). B. Anilin- und Soda-Fabrik. Diese Berichte XX, Ref. 156.

[2]) D. R.-P. No. 31936, Ewer & Pick.

gelbe Farbe an. Ferner ist die alkoholische Lösung, selbst wenn man ein Alkali zufügt, gelb. Ich glaube daher, dass man das Tetramethyldiamidobenzophenon als schwach gelbgefärbte Substanz ansehen muss. Deutlich und unzweifelhaft gelb gefärbt erscheinen die Lösungen der Ketonbase in verdünnten Säuren. Auch durch Fällen der Lösung des Chlorhydrats mit weinsaurem oder oxalsaurem Ammoniak erhält man gelbe Niederschläge.

Leitet man Salzsäure in eine Lösung des Auramins in Chloroform, so tritt sofort Gelbfärbung ein, dann scheidet sich ein farbloses Salz aus, welches mit dem von Fehrmann beschriebenen übereinstimmt und durch Feuchtigkeit leicht gelb wird.

Auramin.

Der Name Auramin ist dem Farbstoff, welcher als Chlorhydrat in den Handel kommt, beigelegt worden und wird wohl in diesem Sinne weiter benutzt werden. Für die Bezeichnung der anderen Salze sowie der phenylirten oder äthylirten Derivate wäre es aber zweckmässiger, das Wort Auramin für die Base selbst anzuwenden, wie dies Fehrmann vorgeschlagen hat. Um Verwechselung zu vermeiden, könnte man das technische Auramin von dem Auramin im wissenschaftlichen Sinne dadurch unterscheiden, dass man Letzteres Auraminbase nennt, aber für die anderen Salze und Derivate nur das Wort Auramin benutzt, also Auraminjodhydrat statt jodwasserstoffsaure Auraminbase, und Phenylauramin statt Phenylauraminbase. Logischer wäre es wohl, auch das technische Auramin als salzsaures Auramin zu bezeichnen, doch wird sich dies in der Farbstoffchemie kaum durchführen lassen.

Auraminbase. Die Zusammensetzung der reinen Base entspricht sowohl im lufttrockenen Zustand wie bei 100° der Formel $C_{17}H_{21}N_3$. Sie enthält keinen Sauerstoff, wenn sie frei von Tetramethyldiamidobenzophenon ist. Vollkommen rein erhielt ich sie aus Auramin, welches aus Alkohol umkrystallisirt war und welches durch Ammoniak zersetzt wurde, wobei Erwärmen zu vermeiden ist. Eiskühlung, wie Fehrmann angiebt, hatte ich nicht angewendet, doch dürfte sich diese empfehlen.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	76.40	76.43	75.98	pCt.
H	7.87	8.12	7.89	»
N	15.73	15.68	15.23	»

Bei einer Probe, die aus Auramin durch Zersetzung mit Ammoniak bei Wasserbadtemperatur zersetzt worden war, wurden nur

13.70 pCt. Stickstoff gefunden. Das technische Product direct mit Ammoniak zersetzt lieferte 14.0 pCt.

Auch beim Auflösen der Base in heissem Alkohol beobachtet man Ammoniakentwicklung. Gefällt oder krystallisirt erscheint die Base farblos, aber am Licht im Exsiccator über Kalk färbt sie sich rasch gelb. Die alkoholischen Lösungen sind gelb gefärbt und behalten auch diese Färbung, wenn man Aetzkali hinzufügt. Sie schmilzt bei 136°. Sie ist viel löslicher wie das Michler'sche Keton; Alkohol löst sie reichlich und ebenso ist sie in Aether leicht löslich, während das Keton sich darin kaum löst. Wie noch unten besprochen werden wird, entspricht ihre Constitution der Formel: $[C_6H_4N(CH_3)_2]CNH$. Es konnte aber bisher aus demselben weder ein Acetyl- noch ein Nitrosoderivat dargestellt werden.

Chlorhydrat. Das technische Auramin enthält ein Molekül Salzsäure und ist der Formel $C_{17}H_{21}N_{31}HCl + H_2O$ entsprechend zusammengesetzt. Zu meinen Versuchen diente das Auramin O der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Diese Marke entspricht dem vollwerthigen Farbstoff, während das Auramin I und das Auramin II durch Dextrin abgeschwächt sind.

Obiges Chlorhydrat lässt sich am Besten aus heissem Alkohol krystallisiren; man erhält es dann in prachtvollen, goldgelben Blättchen. Auch aus warmem Wasser kann man es umkrystalliren, man darf aber das Wasser nicht über etwa 70° erwärmen. In kaltem Wasser ist das Auramin viel weniger löslich wie in heissem. Die gelben Blättchen, welche sich beim Erkalten ausscheiden, erscheinen unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln.

Die Analyse der lufttrockenen Krystalle entspricht der obigen Formel.

	Berechnet	Gefunden
C	63.45	63.44 pCt.
H	7.15	7.41 »
N	13.06	13.19 »
Cl	11.04	10.88 »

Beim Erwärmen entweicht erst das Krystallwasser und dann schmilzt das Salz bei 267°. Kocht man die wässerige Auraminlösung, so bemerkt man die Ausscheidung von Tetramethyldiamidobenzophenon, welches sich entsprechend folgender Gleichung bildet:

$$[C_6H_4N(CH_3)_2]_2C = NH, HCl + H_2O = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2CO + NH_4Cl.$$

Wie schon in dem Patent der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik angegeben, bewirken Mineralsäuren diese Umwandlung vollständig und zwar langsam in der Kälte und rasch beim Erwärmen.

Durch Anilin wird, wie in demselben Patent angegeben, beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des ersteren, unter Entwicklung von Ammoniak Phenylauramin gebildet. Fehrmann hat diese Thatsache durch Analyse des so erhaltenen salzsauren Phenylauramins bestätigt.

Die Farbe der verdünnten Auraminlösungen ist gelb, concentrirte heisse Lösungen sind dunkel braungelb. Diese heiss gesättigten wässerigen Lösungen liefern ein sehr characteristisches Spectrum. Dasselbe besteht aus zwei hellen Bändern, einem sehr glänzenden im Roth vom 28. bis 42. Theilstrich der Bunsen-Kirchhoff'schen Scala (D bei 50 und B bei 28) und einem weniger intensiven Band im Gelb vom Theilstrich 52 bis 56. Verdünnt man die Lösung, so verbreiterten sich die beiden hellen Bänder und verschmelzen. Bei einer gewissen Concentration erhält man ein einziges helles breites Band von etwa der Mitte des Roths bis zum Anfang des Grüns vom Theilstrich 27 bis zu 62. Die verdünnten hellgelb gefärbten Lösungen bewirken nur eine schwache Absorption im äussersten Roth und dann eine stärkere des brechbarsten Theils des Spectrums vom Theilstrich 75 an.

Auraminjodhydrat, $C_{17}H_{21}N_{31}HJ$. Wie schon in dem ersten Patent über Auramin angeführt, gehört das Jodhydrat wie das Sulfocyanat zu den schwerlöslichsten und characteristischsten Salzen des Auramins. Jodkalium fällt es aus den Auraminlösungen in Form eines gelben Niederschlags, der aus mikroskopischen, büschelförmig vereinigten Säulen besteht. Das Salz enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 267—268°.

	Berechnet	Gefunden
C	51.65	51.10 pCt.
H	5.57	5.75 »
N	10.63	10.41 »
Cl	32.15	31.77 »

Auraminsulfocyanat. Auraminlösungen werden durch Rhodankalium gelb gefällt. Das so erhaltene Salz schmilzt bei 200—210° und entspricht die Menge der Sulfocyansäure der Formel,

$$C_{15}H_{21}N_{31}CNSH + H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
CNSH	17.1	16.9	16.8 pCt.

Reduction des Auramins.

In alkoholischer Lösung wird Auramin leicht in eine zwei Atome Wasserstoff mehr enthaltende Verbindung übergeführt, für welche ich den Namen Leukauramin vorschlage. Man löst die Auraminbase in nicht zu viel Alkohol, giebt Natriumamalgam zu und lässt die Reduction bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Es scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, deren Menge nach und nach zunimmt. Man kann auch an Stelle der Base das Chlorhydrat nehmen; es ist dann nicht erforderlich, die zum Lösen desselben nöthige Alkoholmenge anzuwenden, da die in Freiheit gesetzte Base sich in einem geringeren Volum desselben löst. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Leukauramin in Form farbloser Krystalle,

die bei 135° schmelzen. Vom Auramin unterscheiden sie sich leicht durch die viel geringere Löslichkeit in Alkohol, durch die Krystallform und durch die unten erwähnten Farbenreactionen. Die Analyse führt zur Formel $C_{17}H_{23}N_3$, welche in folgender Weise weiter aufzulösen ist:

$$\begin{matrix} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ NH_2. \end{matrix}$$

	Berechnet	Gefunden	
C	75.83	75.73	75.25 pCt.
H	8.56	8.64	8.26 »
N	15.61	15.93	15.28 »

Uebergiesst man die Base mit concentrirter oder mässig verdünnter Salzsäure, so färbt sie sich grünlich, löst sich aber dann farblos und man erhält nach Wasserzusatz ganz farblose Lösungen. Fügt man Wasser zu der Base und der Salzsäure, ehe alles gelöst, so nimmt die Flüssigkeit eine bläuliche Farbe an, entfärbt sich aber beim Stehenlassen. Uebergiesst man das Leukauramin mit Eisessig, so entsteht sofort eine intensiv blaue Flüssigkeit. Verdünnte Essigsäure liefert nur schwach blaugefärbte Lösungen, welche aber beim Erwärmen gleichfalls intensiv blau werden. Beim Stehen entfärben sich diese letzteren Flüssigkeiten vollständig, nehmen aber beim Erwärmen wieder die Färbung an. Auch in geschmolzenem Phenol löste es sich mit blauer Farbe, während sich die Auraminbase mit gelber Farbe löst. Das Leukauramin ist in Wasser kaum, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Fügt man zu der farblosen Lösung des Leukauramins in verdünnter Schwefelsäure Kaliumpermanganat, so wird dies rasch entfärbt und man erhält eine Flüssigkeit, welche die gelbe Farbe des Auramins besitzt. Eisenchlorid färbt gleichfalls die Lösungen des Leukauramins gelblich roth; die Oxydation geht aber leicht weiter und man beobachtet Chinongeruch.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Auramin.

Durch die Thatsache, dass im Auramin der Stickstoff so leicht gegen Sauerstoff ausgetauscht wird, wurde ich veranlasst zu versuchen, wie sich Schwefelwasserstoff gegen Auramin verhält. In Uebereinstimmung mit Fehrmann erhielt ich einen schwefelhaltigen, schön krystallisirten, intensiv roth gefärbten Körper, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{17}H_{20}SN_2$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden
S	11.26	11.45 pCt.

Doch bin ich zu anderen Resultaten in Betreff des Schmelzpunkts gelangt und stimmt der von mir erhaltene Körper vollständig mit dem von Baither beschriebenen überein. Ferner habe ich mich durch directen Vergleich überzeugt, dass derselbe identisch mit einem Prä-

parat ist, welches Hr. Dr. Kern so freundlich war, mir zu schicken. Bei Anwendung von reinem Auramin erhielt ich, wie Fehrmann, fast die theoretische Ausbeute. Man kann aber zur Darstellung des Tetramethyldiamidothiobenzophenons direct das käufliche Auramin verwenden und habe ich bei verschiedenen Versuchen aus 10 g Auramin O direct etwa 6—7 g Thioketon vom Schmelzpunkt 190—195° und noch eine gewisse Menge weniger reines Product erhalten. Aus einer Reihe von Darstellungen führe ich folgende an. 5 g Auramin O wurden unter guter Abkühlung mit Ammoniak versetzt; die ausgeschiedene Base abfiltrirt und ausgewaschen und nachdem die Flüssigkeit möglichst gut abgesaugt war, noch feucht in 50 ccm Alkohol (95 pCt.) gelöst. Darauf wurde erst kalt Schwefelwasserstoff eingeleitet und nach 2—3 Minuten die Temperatur durch Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich erhöht und schliesslich bis zum Sieden des Alkohols gesteigert. Das Kölbchen war mit einem Rückflusskühler verbunden. Die Flüssigkeit hatte sich rasch roth gefärbt, dann begann Ausscheidung rother Krystalle und nach einer Viertelstunde war die Reaction vollendet. (Bei Anwendung grösserer Mengen wurde etwa eine halbe Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet.) Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt und die ausgeschiedenen Krystalle mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Es wurden so 3.3 g Thioketon erhalten, welches bei 196° schmolz und als fast rein angesehen werden kann. Der Schmelzpunkt stieg durch weiteres Reinigen noch etwas; am leichtesten wurde dies durch Uebergiessen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Chloroform erreicht. Das Ungelöste wurde abfiltrirt und mit etwas Alkohol gewaschen; es zeigte dann den von Baither beobachteten Schmelzpunkt 202°. Aus der Mutterlauge wurde bei obiger Darstellung noch 0.5 g weniger reines Product gewonnen. Meine Absicht, diese durch ihre schöne Färbung ausgezeichnete Verbindung in meinem Laboratorium weiter untersuchen zu lassen, habe ich aufgegeben, da inzwischen die Arbeit von Baither erschienen ist.

Constitution des Auramins.

Bildung wie chemisches Verhalten der besprochenen Verbindungen stimmen offenbar mit den folgenden Constitutionsformeln überein:

$$\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} > CO, \text{ Michler's Keton.}$$

$$\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} > C:NH, \text{ Auramin.}$$

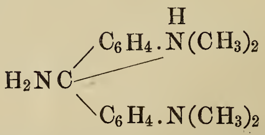
$$\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ NH_2 \end{matrix}, \text{ Leukauramin.}$$

$$\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} > CS, \text{ Tetramethyldiamidothiobenzophenon.}$$

Da letztere Verbindung beim Erhitzen mit Zinkstaub nach den Versuchen von Baither in das bei 91° schmelzende Tetramethyldiamidodiphenylmethan übergeht, welches mit grösster Wahrscheinlichkeit eine Diparaverbindung[1]) ist, so würden hier durchweg Diparaderivate vorliegen.

In Betreff der physikalischen Eigenschaften liegen hier nach meiner Auffassung mit Ausnahme des Leukauramins gefärbte Verbindungen vor. Bei dem freien Tetramethyldiamidobenzophenon ist diese Eigenschaft, wie oben angegeben, nicht oder nur schwer bemerkbar, aber im geschmolzenen Zustande wie in salzsaurer Lösung deutlich vorhanden. Dass das Carbonyl, auch wenn es nur einmal vorhanden ist, stark gelbe Färbung hervorrufen kann, beweisen auch das Diphenylenketon und dessen Carbonsäure. Dass im Vergleich mit Michler's Keton das Benzophenon farblos erscheint, lässt sich mit der schwachen Färbung des Anthrachinons im Vergleich mit derjenigen der hydroxylirten Anthrachinone vergleichen. Dass die Gruppe C:NH eine noch ausgesprochenere Färbung bedingt wie das Carbonyl, wird kaum auffallend erscheinen. Um so merkwürdiger ist aber, wie Victor Meyer schon hervorgehoben hat[2]), die intensive Färbung des Thioketons. Gegen die von V. Meyer gegebene geistreiche Erklärung könnte man wohl den Einwand erheben, dass die ringförmige Bindung der das Schwefelatom angehört, einem Ring von 7 Atomen entspricht. Dies würde nur dann nicht der Fall sein, wenn man annehmen wollte, eins der Stickstoffatome in den obigen Verbindungen befinde sich nicht in der Parastellung, doch ist dies nicht wahrscheinlich.

Für die blaue Verbindung, welche das Leukauramin beim Lösen in Essigsäure liefert, liesse sich aber, Victor Meyer's Auffassung entsprechend, die Formel



annehmen, da in derselben, wie in dem Rosanilin, ein Ring von 6 Atomen vorhanden wäre. Dieselbe entspricht derjenigen, die V. Meyer für das Tetramethyldiamidobenzhydrol in seinen blauen Lösungen als wahrscheinlich annimmt. Auffallend bleibt freilich, wie leicht selbst in den Lösungen das farblose Leukauramin in die blaue Form übergeht und umgekehrt.

Genf. Universitätslaboratorium.

---

[1]) O. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 206, 158.

[2]) Diese Berichte XX, 1732.

Berichtigungen:

Jahrg. XX, No. 10, S. 1820, Z. 2 v. o. in der Ueberschrift lies: »α-Chinolindisulfonsäure« statt »α-Chinolinindisulfonsäure«.

» » » 10, » 1820, » 1 v. u. in der Littteraturangabe [2]) lies: »Diese Berichte XX, 100« statt »diese Berichte I, 100«.

Nächste Sitzung: Montag, 12. December 1887, Abends $7\frac{1}{2}$ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 12. December 1887.

Vorsitzender: Hr. C. A. Martius, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende bedauert, die Sitzung mit der Mittheilung zweier schmerzlicher Verluste eröffnen zu müssen.

Am 1. December d. J. starb der Professor an der hiesigen Universität

Dr. ARTHUR CHRISTIANI.

Derselbe wurde am 30. December 1843 zu Fürstenwalde geboren, wo sein Vater Justizrath war. Er studirte in Bonn, Berlin, Heidelberg und Wien Naturwissenschaften, bestand als Mediciner die vorgeschriebenen Prüfungen, wurde vor etwa zehn Jahren Assistent an dem unter Leitung von E. du Bois-Reymond stehenden physiologischen Institut der Universität Berlin, habilitirte sich bald darauf an der medicinischen Facultät und wurde 1880 zum ausserordentlichen Professor ernannt. Prof. Christiani nahm unter den gleichaltrigen Physiologen insofern eine besondere Stellung ein, als er ein völlig ausgebildeter mathematischer und experimenteller Physiker war. Eine seiner ersten Leistungen war das mit Unterstützung der Königlichen Akademie der Wissenschaften herausgegebene Werk: »Ueber irreciproke Leitung elektrischer Ströme«. Er entwickelte die Theorie des Gehörorgans als eines aperiodisch schwingenden Systems uud bewies durch sein Poroskop den augenblicklichen Durchgang der Luft durch äusserst dichte Stoffe bei sehr geringen Druckunterschieden. Seine Begabung nach dieser Richtung befähigte ihn, mit durchschlagendem Erfolge als Lehrer der medicinischen Physik aufzutreten, für welches Fach er im Jahre 1886 einen etatsmässig honorirten Lehrauftrag erhielt. Aber auch der physiologischen Chemie wandte er sich gelegentlich zu, und veröffentlichte z. B. in Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie (II, 273) Versuche über das Verhalten von Phenol, Indol und Benzol im Thierkörper, speciell im Organismus der Vögel, Frösche und Säugethiere. Der deutschen chemischen Gesellschaft gehörte er seit einer Reihe von Jahren an. In den letzten Jahren beschäftigte sich Professor Christiani vorzugsweise mit der Physiologie des Gehirns, in welcher er einen dem des Hrn. Goltz in Strassburg ähn-

lichen Standpunkt einnahm. Bei der elektrischen Ausstellung in Paris vertrat er das Berliner physiologische Institut.

Der Verstorbene war ein begeisterter Lehrer, ein gewissenhafter, begabter Forscher, ein treuer, zuverlässiger Freund und ein liebenswürdiger Charakter. Sein Dahinscheiden wird nicht nur von seinen Angehörigen, sondern auch von seinen Schülern, wie überhaupt denjenigen, welche zu ihm in nähere Beziehung getreten sind, als ein schmerzlicher Verlust empfunden; sie alle werden ihm ein treues Andenken bewahren.

Der zweite Todesfall betrifft ein ebenfalls langjähriges Mitglied der Gesellschaft, den Hrn. Professor Dr. T. S. Humpidge am University College of Wales in Aberystwith (Wales), über dessen Leben dem Vorstande weitere Notizen in Aussicht gestellt sind.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken der beiden Dahingeschiedenen zu ehren, von ihren Plätzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Hausknecht, Georg, Göttingen;
Tornero, Juan, Director, Valparaiso [Chile];
Kling, Archibald, Macintyre, Alfred E., } Glasgow;
Haberland, Hermann, Würzburg;
Hausknecht, Willy, Burden, Henry, } Göttingen;
Frey, Carl, Curchod, Alfred, } Genève;
Bröckelmann, Carl, München;
Neugebauer, Adolf, Würzburg;
Reese, Dr. Ludwig, Leipzig;
Tauber, Dr. E., Strassburg i/E.;
Mettegang, Johannes, Heidelberg;
Mulliken, Samuel P., Cincinnati, Ohio, U. S. A.;
Rothschild, J. W., Berlin;
Pässler, Richard, Würzburg;
Hoff, H. J. van't, Rotterdam.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Schlieper, Adolph, Elberfeld (durch A. W. Hofmann und O. Schlieper);
Waldheim, Dr. Max von, Neuer Markt 7, Wien I (durch L. von Barth und G. Goldschmied);

Carrara, Dr. Giacomo, R. Istituto tecnico di Bergamo,
Zanetti, Dr. Carlo Umberto,
Pisanello, Dr. Giuseppe,
} R. Istituto Chimico-farm. di Padova
} (durch G. Ciamician und P. Spica);

Lauer, William E., Mauerstr. 28,
Marckwald, Leo, Hornstr. 11,
Hafner, Albert, Tieckstrasse 36,
} Berlin (durch M. Freund und Ad. Kuhlwein);

Clay, Launey, Madison Co., Whitehall, Kentucky, U. S. A. (durch J. L. Howe und F. P. Venable);

Mellinghoff, W., Schlegelstr. 28, Berlin (durch S. Gabriel und J. Biedermann);

Luigi, Dr. Garzino, Assistent am chem. pharm. Labor. Turin (durch P. Giacosa und J. Guareschi);

Robinson, W. S.,
Juthill, J. B. J.
Gibson, Howard B., Boylston Hall,
Pulsford, Henry A., 21 Shayer Hall,
} Cambridge Mass., U. S. A.,
Bancroft, Wilder D., 61 Mt. Vernon St., Boston, U. S. A.,
Currau, Richard L., 1 Grays,
Jennings, Walter Louis, 17 Massle Avenue,
Nelson, William, 379 Harvard St.,
} Cambridge Mass., U. S. A.,
} (durch C. L. Jackson und Hy. B. Hill);

Böninger, M.,
Jeanrenaud, E. A.,
Zürcher, H.,
} chem. Labor. des Polytechnik. Zürich (durch A. Hantzsch und F. P. Treadwell);

Eichelbaum, Georg, Georgenstr. 35, Berlin (durch F. Tiemann und P. Krüger);

Burchard, Oscar, Uhlandsplatz 18, Tübingen (durch K. Seubert und Eug. Lellmann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

166. Report of the Pennsylvania State College. Agricultural chemistry and agricultural experimental Work. For the year 1886. Harrisburg.
565. *Χρηστομάννος, Α. Κ. Ἐγχειρίδιον χημείας κατὰ τὰς νεωτέρας τῆς ἐπιστήμης θεωρίας. Μέρος II: Μέταλλα. Μέρος III: Οργανικὴ χημεια. Τεῦχος Α. Ἐν Ἀθήναις.* 1887.
577. Van t' Hoff, J. H. Dix années dans l'histoire d'une théorie. (Deuxième edition de la chimie en espace) Rotterdam 1887.
396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 26. Breslau 1887.

Der Vorsitzende: C. A. Martius.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

667. P. Latschinow: Ueber die empirische Formel der Cholsäure.

(Eingegangen am 17. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die Cholsäure habe ich anstatt der Formel von Strecker bekanntlich die Formel $C_{25}H_{42}O_5$ [1]) vorgeschlagen. Unterdessen hat nun Mylius in seiner letzten Mittheilung [2]) eine ganze Reihe von Analysen angeführt, die, seiner Ansicht nach, die Richtigkeit der allgemein angenommenen Formel von Strecker bestätigen. Hier will ich gleich bemerken, dass die von ihm bei der Analyse der Säure erhaltenen Grenzzahlen für den Kohlenstoff fast um 0.7 pCt. unter einander differiren, bei einer vollkommen reinen Substanz, für welche die Cholsäure unstreitig angesehen werden muss, ist eine solche Differenz nicht denkbar. Augenscheinlich ist in dem einen Falle eine Säure mit einem grösseren Krystallisationswasser-Gehalt und im andern eine solche mit geringerem analysirt worden, was aus der folgenden Darlegung zu ersehen sein wird. Die Frage über die Formel der Cholsäure würde sicher schon entschieden sein, wenn es gelungen wäre — wie es leicht bei der Choleïnsäure gelingt, — die wasserfreie Cholsäure in krystallinischem Zustande zu erhalten, d. h. ohne Krystallisationswasser oder eine andere Substanz. Mylius erkennt die Existenz einer solchen wasserfreien Säure an, während Strecker in seiner klassischen Arbeit über dieselbe nichts erwähnt: er spricht nur über das Mono-, Di- und Pentahydrat der Säure oder über die Säure mit einem halben [3]) und mit einem Molekül Wasser und mit einem Molekül Alkohol. Die weiter unten mitzutheilenden Versuche, deren directer Zweck die Darstellung der wasserfreien Cholsäure war, ergaben nur negative Resultate und zeigten, dass Strecker nicht nur in dieser Beziehung, sondern auch darin recht hatte, dass die Cholsäure in zwei Modificationen erscheint, die sich von einander ebenso unterscheiden, wie die wasserfreie Choleïnsäure von der wässerigen. Die eine Modification entspricht dem Cholsäure-Alkoholat, also der tetraëdrischen Säure; die andere Modification dagegen dem Monohydrat oder der prismatischen Cholsäure.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1043.

[2]) Diese Berichte XX, 1968.

[3]) Es ist zu bemerken, dass die Säure mit einem halben Molekül Wasser nicht direct von Strecker erhalten worden war.

Zu allen meinen Versuchen benutzte ich die vollkommen reine tetraëdrische, bei 120—125° getrocknete Säure, löste dieselbe in verschiedenen Lösungsmitteln und trocknete die daraus krystallisirende Säure zuerst im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur, darauf im Luftbade bei 120° (5 Stunden lang) und endlich bei 145° (auch 5 Stunden hindurch). Die also getrocknete Säure wurde analysirt.

Zuerst führe ich die die Säure des ersten Typus betreffenden Resultate an.

1. Als Lösungsmittel war Aceton genommen, weil dasselbe nach Mylius mit der Cholsäure keine Verbindung bildet (loc. cit.). Beim Verdunsten an einem warmen Orte wurden drusenförmige Krystalle erhalten, die aus gut ausgebildeten, prismatischen Stäbchen bestanden. Bei 120° betrug der Verlust 6.46 pCt., die Analyse ergab:

C	70.70 pCt.
H	10.14 »

2. Als Lösungsmittel Isobutylalkohol, aus demselben Grunde (loc. cit.). Da wegen grosser Löslichkeit der Cholsäure in demselben sich lange keine Krystalle ausschieden, so wurde absoluter Aether zur Lösung zugesetzt. Es schieden sich sphärische Drusen aus, die aus langen, prismatischen Krystallen bestanden. Der Verlust bei 120° betrug 5.85 pCt. Die Analyse ergab:

C	70.70 pCt.
H	10.14 »

3. Als Lösungsmittel absoluter Aether. Zu meinem Erstaunen löste sich nur eine ganz unbedeutende Menge der Cholsäure im Aether. Nach meinen in Folge dessen ausgeführten Bestimmungen erfordert 1 Theil der Säure bei 18° 510 Theile Aether, um sich darin zu lösen, während nach Strecker zum Lösen von 1 Theil Säure nur 27 Theile Aether nöthig sind. Wodurch dieser Unterschied bedingt wird, weiss ich nicht. Um Cholsäure-Krystalle aus einer Aetherlösung zu erhalten, musste ich den Extractionsapparat von Tollens zu Hülfe nehmen; nach ziemlich lange dauerndem Sieden begann eine Ausscheidung von sphärischen Drusen und Bündeln, die aus feinen Nadeln bestanden. Bei 120° betrug der Verlust 4.45 pCt. Die Analyse ergab:

C	70.50 pCt.
H	10.22 »

4. Als Lösungsmittel absoluter Essigester. Beim Sieden löst sich darin die Cholsäure ziemlich gut und nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich ausgezeichnete, durchsichtige, prismatische, zu Bündeln gruppirte Krystalle aus. Der Verlust bei 120° ist 2.47 pCt. Die Analyse ergab:

C	70.70 pCt.
H	10.09 »

Alle soeben beschriebenen Krystalle scheinen an der Luft zu verwittern, namentlich die aus der Essigesterlösung erhaltenen. Die Schmelztemperatur aller Krystalle ist 195°, nach dem Trocknen derselben bei 120° findet bei 145° kein Verlust statt. Wie ersichtlich, ist es mir nicht gelungen, die wasserfreie Säure zu erhalten.

Die dem zweiten Typus entsprechende Säure war, nach Mylius' Angabe[1]), durch Fällen der essigsauren Lösung mittelst Wasser in der Kälte erhalten worden; hierbei entsteht zuerst eine Emulsion und darauf gut ausgebildete, prismatische Krystalle. Nach dem Trocknen der Krystalle im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur ergab die Analyse:

	Gefunden		Berechnet nach den Formeln	
	I.	II.	$C_{25}H_{42}O_5 + H_2O$	$C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$
C	68.33	68.16	68.18	67.61 pCt.
H	10.02	9.94	10.00	9.86 »

Die Resultate sind, wie ich bereits gezeigt habe (loc. cit.), ganz übereinstimmend mit den von Strecker erhaltenen und mit denen, die der von mir vorgeschlagenen Formel entsprechen.

Beim Trocknen bis zu 120—125° war der Verlust der auf verschiedene Weise erhaltenen Säure nicht gleich, schwankte jedoch im Allgemeinen zwischen 2.09 pCt. und 4.88 pCt. Dem entsprechend waren auch die bei der Analyse der getrockneten Säure erhaltenen Zahlen verschieden, im Allgemeinen aber höher, als es die Säure mit $^1/_2$ Molekül Wasser verlangt.

	Gefunden		Berechnet für die Formeln	
	I.	II.	$C_{25}H_{42}O_5 + {}^1/_2 H_2O$	$C_{25}H_{42}O_5 + {}^1/_4 H_2O$
C	70.11	70.43	69.61	70.34 pCt.
H	10.20	10.01	10.19	9.96 »

Die bei 120—125° getrocknete Säure verlor bei 145° noch 1.08 bis 1.11 pCt. Wasser und gab bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{42}O_5$
	I.	II.	
C	71.25	71.34	71.09 pCt.
H	10.19	10.12	9.95 »

Nach den Zahlen der Analyse zu urtheilen, beginnt die Säure schon bei 145° Constitutionswasser zu verlieren; folglich beginnt hier beim Entweichen der letzten Theile des Krystallisationswassers zugleich schon die Zersetzung der Säure. Man kann annehmen, dass bei 120—125° das Monohydrat der Säure $^3/_4$ Moleküle Wasser verliert, (was 3.09 pCt. entspricht) und bei 145° das letzte Viertel (entsprechend 1.02 pCt.).

[1]) Diese Berichte XIX, 372.

Die Untersuchung der Säure des zweiten Typus war zum Verständniss der weiteren Versuche erforderlich, die immer mit demselben oben angegebenen Ziele der Darstellung der wasserfreien Cholsäure unternommen wurden. Bereits früher hatte ich mitgetheilt (loc. cit. 1052 in der Anmerkung), dass es mir beim Kochen des Cholsäurealkoholats mit Wasser nicht gelungen war, die wasserfreie Säure darzustellen, obgleich Mylius das Gegentheil behauptet. Bei einem zweiten Versuche erhielt ich eine Säure, die bei 145⁰ 3.73 pCt. Wasser verlor. Es erübrigte nur noch, den Versuch anzustellen, die Säure aus siedendem Wasser auszukrystallisiren, wobei, nach Mylius, gleichfalls die wasserfreie Säure entstehen soll. Da nun die Cholsäure in Wasser, selbst in siedendem, schwer löslich ist, nahm ich das Natriumsalz, das ich dann durch eine Mineralsäure fällte, um aber dabei einen Ueberschuss der letzteren zu vermeiden, löste ich die Cholsäure in einer titrirten Natronlauge und fügte zur siedenden Lösung tropfenweise die erforderliche Menge von titrirter Schwefelsäure. Zuerst fielen Tropfen aus, die aber bei fortdauerndem Kochen der Lösung bald erstarrten; die kochende Lösung wurde darauf filtrirt und der Niederschlag mit siedendem Wasser ausgewaschen. Die im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Säure schmolz bei 150—160⁰, obgleich sie schon früher weich wurde, und gab bei der Analyse:

C	69.10 pCt.
H	10.07 »

Beim Trocknen bis auf 120—125⁰ verlor sie 1.46—1.60 pCt. Wasser und ergab darauf bei der Analyse:

C	70.01 pCt.
H	10.07 »

Die bei 120—125⁰ getrocknete Säure wurde dann bis 145⁰ erwärmt, wobei sie noch an Gewicht verlor; der Verlust schwankte zwischen 1.12 und 2.16 pCt. Wasser. Die Analyse der bei 145⁰ getrockneten Säure ergab:

C	71.30 pCt.
H	9.98 »

Augenscheinlich ist also die aus Wasser durch Kochen ausgeschiedene Säure ein Gemisch der Säure mit einem und der mit einem halben Molekül Wasser. Hierdurch wird es nun verständlich, warum Mylius bei der Analyse der Säure für den Kohlenstoff Zahlen erhielt, die zwischen 70.77 und 70.10 pCt. schwankten; man kann sogar behaupten, dass er höhere Zahlen bei der Analyse der aus den Alkoholaten erhaltenen Säure bekam und niedrigere bei der Analyse der Säure aus den Hydraten, natürlich unter der Annahme, dass er beide Modificationen der Säure bei 125⁰ getrocknet hatte.

Alle meine weiteren Versuche, die ich nicht weiter anführen will, führten nicht zu dem so erhofften Ziele, und wie sehr ich mich auch bemühte, es gelang mir nicht, die wasserfreie Säure zu erhalten.

Alle Lösungsmittel, aus denen bis jetzt ich oder andere Chemiker die Cholsäure krystallisirten, enthielten weniger Kohlenstoff als die Säure selbst, wodurch es sich auch erklärt, dass bei der Analyse sowohl der nicht getrockneten als auch der bei 125° getrockneten Säure immer Zahlen erhalten wurden, die niedriger waren, als die von der Theorie geforderten. Ich wollte daher die Cholsäure aus einem solchen Lösungsmittel auskrystallisiren, das mehr Kohlenstoff enthielt, indem ich voraussetzte, auf diese Weise höhere Zahlen als die theoretischen zu erhalten. Meine Wahl traf das Phenol, das 76.60 pCt. Kohlenstoff und 6.38 pCt. Wasserstoff enthält. Im Phenol löst sich die Cholsäure beim Erwärmen leicht; wird zu einer solchen Lösung vorsichtig eine bedeutende Menge von Benzol zugesetzt, so fällt das Cholsäurephenolat in ausgezeichneten grossen glänzenden Krystallen aus, die aus Bündeln prismatischer Stäbchen bestehen, welche nach dem Auswaschen mit Benzol vollkommen rein sind und an der Luft sich nicht verändern. Nur nach sehr langem Stehen im Exsiccator ist eine schwache, ganz unbedeutende Verwitterung zu bemerken. Die Analyse der an der Luft getrockneten Krystalle ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{42}O_5 + C_6H_6O$
C	71.55	72.09 pCt.
H	9.43	9.30 »

Es ist also um 0.54 pCt. Kohlenstoff weniger erhalten worden. Beim Erwärmen bis auf 120° verlieren die Krystalle Phenol; der Verlust beträgt:

I.	II.	III.	Ber. für $C_{25}H_{42}O_5 + C_6H_6O$
16.44	16.64	16.60	18.82 pCt.

Das Ergebniss ist also ein nicht zu erklärendes Deficit an Phenol, das 1.7 pCt. beträgt.

Beim nachherigen Erwärmen auf 145° findet keine Gewichtsveränderung statt. Die Analyse ergab:

C	70.64 pCt.
H	10.32 »

Die erhaltenen Zahlen sind also wieder niedriger als die theoretischen, jedoch dieselben, die ich bei der Analyse der trockenen Cholsäure des ersten Typus erhielt.

In Anbetracht dieser unerwarteten Resultate stellte ich zuerst Versuche an, um mich zu überzeugen, ob in der That das Cholsäurephenolat vorlag. Zu diesem Zwecke erwärmte ich die Krystalle in dem von mir früher beschriebenen Knierohre (loc. cit. 1046). In dem

gekühlten Theile des Rohres erhielt ich nur Phenol, und dazu so reines, dass dasselbe sofort erstarrte und erst bei 38° schmolz. Sodann bestimmte ich den Schmelzpunkt der Phenolatkrystalle; nach dem Trocknen bei 120° schmolzen sie im Capillarrohr bei 190—195°, nicht getrocknet verhielten sie sich sehr merkwürdig: bei 138° schmolzen sie, erstarrten aber sofort darauf und schmolzen wieder erst bei 190—195°. Augenscheinlich zerfallen also die Krystalle bei 138° in Phenol und Cholsäure. Alle diese Erscheinungen lassen sich meiner Ansicht nach nur dadurch erklären, dass die Cholsäure des ersten Typus eine bestimmte Menge von Wasser — $^1/_n H_2O$ — zurückhält, welche sie weder beim Trocknen auf 145° noch beim Lösen in Phenol oder anderen Lösungsmitteln verliert. Krystallisirt die Säure aus einem Lösungsmittel, mit dem sie sich verbinden kann, so addirt sie nicht ein ganzes Molekül des Lösungsmittels, sondern nur $\frac{n-1}{n}$ desselben, d. h. die Compensation zu dem $^1/_n$ Molekül Wasser. Die Formel des Phenolats, Alkoholats u. a. muss also durch $C_{25}H_{42}O_5 + {}^1/_n H_2O + \frac{n-1}{n} C_6H_6O$ ausgedrückt werden. Auf Grund der vorhandenen empirischen Daten ist die Grösse von n für das Phenolat leicht zu bestimmen; dieselbe wird, wie leicht zu ersehen, annähernd n = 8 sein. In der That erfordert die Formel $C_{25}H_{42}O_5 + {}^1/_8 H_2O + {}^7/_8 C_6H_6O$:

	Berechnet	Gefunden
Phenol	16.21	16.56 pCt.
C	71.67	71.55 »
H	9.36	9.43 »

Wenn dann beim Trocknen das Phenol entweicht, so bleibt die Säure $C_{25}H_{42}O_5 + {}^1/_8 H_2O$ übrig, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	70.71	70.64 pCt.
H	9.96	10.32 »

Unter Anwendung derselben Formel für das Alkoholat erhält man: $C_{25}H_{42}O_5 + {}^1/_8 H_2O + {}^7/_8 C_2H_6O$, nach welcher:

	Berechnet	Gefunden (Mylius, als Mittel)
C	69.06	68.66 pCt.
H	10.18	10.18 »
Alkohol	8.67	10.80 »

Ich nehme an, dass die von Mylius für den Kohlenstoff erhaltenen Zahlen deswegen niedriger als die theoretischen sind, weil das von ihm analysirte Alkoholat immer einen Ueberschuss an Krystallisationsalkohol enthielt; denn selbst, wenn man seine Formel $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$ annimmt, so muss der Verlust beim Trocknen 10.13 pCt.

betragen. Bei einem Versuche fand Mylius 10.95 pCt., bei einem anderen 10.75 pCt. Mir scheint, dass, ohne den streng empirischen Boden zu verlassen, keine andere Erklärung der unerwarteten Thatsachen, die ich bei der Analyse des Phenolats erhielt, aufgefunden werden kann. Die Zusammensetzung der Cholsäure des ersten Typus entspricht also nach dem Trocknen bei 120° immer der Formel $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{1}{8}H_2O$, während die Zusammensetzung der Cholsäure des zweiten Typus nach dem Trocknen bei 120° durch die Formel $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{1}{4}H_2O$ ausgedrückt wird.

Nach Beendigung der Untersuchung der Cholsäure schritt ich zu der ihrer Salze. Alle Salze der Cholsäure, und zwar die der Alkalien, weisen die Eigenthümlichkeit auf, dass sie etwas mehr Metall und weniger Kohlenstoff enthalten, als die Theorie verlangt, was selbst dann der Fall ist, wenn die Berechnung nach der Formel von Strecker ausgeführt wird. Diese Eigenthümlichkeit hängt, aller Wahrscheinlichkeit nach, von der Eigenschaft der Cholsäure ab, hartnäckig eine geringe Menge von Krystallisationswasser zurückzuhalten. Ich erinnere daran, dass die Schwefelsäure, die erst bei vor sich gehender Zersetzung $\frac{1}{12}$ Molekül Wasser verliert, diese Eigenschaft auch vielen ihrer Salze verleiht, die Krystallisationswasser enthalten. Indem aber eine geringe Menge von Wasser zurückgehalten wird, muss eine Erniedrigung im Procentgehalte sowohl des Kohlenstoffs, als auch des Metalles erfolgen; um nun einzusehen, wie ein Ueberschuss an Metall erhalten werden kann, muss die Analogie weiter geführt und daran erinnert werden, dass einige schwefelsaure Salze, z. B. die sogenannten Vitriole geringe Mengen von Basen zurückhalten (siehe Richard Fink, diese Berichte XX, 2106). Also die Zinkvitriollösung enthält nach Digeriren mit Zinkoxydhydrat nicht das neutrale Sulfat, sondern das basische Salz folgender Zusammensetzung: $ZnSO_4 + \frac{1}{16}Zn(OH)_2$. Man kann annehmen, dass die cholsauren Salze sowohl einen gewissen Ueberschuss der Base, als auch einen Rest des Krystallisationswassers zurückhalten und dass die zurückgehaltenen Substanzen einander vielleicht ebenso compensiren, wie Phenol und Wasser im Phenolate. Auf diese Weise kann dann der in den Salzen gleichzeitig bemerkte Ueberschuss an Metall und Mangel an Kohlenstoff erklärt werden.

Um nicht ohne Beweise zu bleiben, habe ich das Magnesium- und Ammoniumsalz dargestellt und analysirt; bis jetzt waren an diesen Salzen der Cholsäure noch keine Analysen ausgeführt worden. Zur Darstellung des Magnesiumsalzes erwärmte ich Cholsäure und einen Ueberschuss an Magnesia mit Wasser; nach dem Filtriren und Eindampfen bis zur Trockne löste ich den Rückstand wieder in absolutem Alkohol und fällte die Lösung durch Aether, wobei aber nur ein sehr geringer und nicht krystallinischer Niederschlag ausfiel. Es

blieb daher nichts übrig, als das nach dem Eindampfen und Trocknen bei 145° erhaltene amorphe Salz zu analysiren.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_{25}H_{41}MgO_5$	für $C_{24}H_{39}MgO_5$ (Mg 12)	
Mg	2.77	2.86	3.13 pCt.
C	69.28	68.73	68.07 »
H	9.47	9.31	9.74 »

Der erhaltene Ueberschuss an Metall macht etwa $^1/_8$ der theoretischen Menge aus, wodurch theilweise auch der niedrige Gehalt an Kohlenstoff erklärt wird.

Das Ammoniumsalz krystallisirt bekanntlich, wenn zu einer Lösung der Cholsäure in alkoholischem Ammoniak absoluter Aether zugesetzt wird; es fallen hierbei sphärische, aus Nadeln bestehende Drusen aus. Nach Strecker's Angabe erleidet aber das Salz an der Luft leicht Dissociation, woher das Trocknen in einem Exsiccator, der mit etwas Salmiak überschüttete Aetzkali-Stücke enthielt, vorgenommen werden musste. Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
	für $C_{25}H_{42}O_5 . NH_3$	für $C_{24}H_{40}O_5 . NH_3$	
C	68.34	67.76	67.63 pCt.
H	10.25	10.12	10.52 »

Der Kohlenstoffgehalt nähert sich der Formel von Strecker, doch dies erklärt sich durch einen Ueberschuss im Ammoniakgehalt des Salzes, wovon ich mich durch die weiter angegebenen Versuche überzeugt habe. Zerpulverte tetraëdrische Cholsäure wurde im Schiffchen getrocknet und in ein abgewogenes Rohr gebracht, das mit angeschliffenen Hähnen versehen war. Durch dies Rohr wurde trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung, d. h. bis zu constantem Gewichte geleitet. 0.2242 g der getrockneten Säure absorbirten hierbei 0.0147 g Ammoniak oder 6.61 pCt.

Für $C_{25}H_{42}O_5$ (422) muss die Absorption von NH_3 (17) 4.03 pCt. betragen.

Für $C_{24}H_{40}O_5$ (408) muss die Absorption von NH_3 (17) 4.16 pCt. betragen.

Wie zu sehen, ist anstatt eines Moleküles Ammoniak $1^5/_8$ Moleküle (annähernd) absorbirt worden.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{25}H_{42}O_5 + 1^5/_8 NH_3$	für $C_{24}H_{40}O_5 + 1^5/_8 NH_3$
C	66.58	66.72	66.09 pCt.
H	10.52	10.43	10.31 »

Die Resultate der Analyse nähern sich also mehr der Formel $C_{25}H_{42}O_5$.

Beim zweiten Versuche wurde die getrocknete und abgewogene Säure im Schiffchen mit starker wässriger Ammoniaklösung angefeuchtet — wobei Auflösung stattfindet — und darauf im oben erwähnten Exsiccator bis zu constantem Gewichte stehen gelassen. 0.2226 g der Säure nahmen um 0.0158 g oder 7.10 pCt. an Gewicht zu. Beim Erhitzen des Salzes auf 115⁰ (5 Stunden lang) schied sich fast alles Ammoniak wieder aus: anstatt 7.10 pCt. betrug der Verlust 6.92 pCt.; zudem begann die Säure zusammenzubacken. Bei 145⁰ (5 Stunden lang) fand ein neuer Verlust statt, so dass der Gesammtverlust 8.18 pCt. betrug, und die Säure war vollständig geschmolzen. Augenscheinlich hatte die Säure nicht nur alles Ammoniak, sondern auch noch alles Krystallisationswasser verloren.

Die Analyse ergab diese Voraussetzung bestätigende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{42}O_5$
C	71.32	71.09 pCt.
H	10.29	9.95 »

Um die Formel der Cholsäure aus den Analysen ihrer Salze abzuleiten, musste ein solches Salz erhalten werden, das: 1. gut krystallisirte, 2. keinen Ueberschuss der Base erhielt und 3. ohne Krystallisationswasser war. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass mit den gewöhnlichen Mineralbasen ein solches Salz nicht erhalten werden kann, griff ich zum Anilin und Toluidin. In beiden ist die Cholsäure beim Erwärmen leicht löslich und beim Versetzen der entstehenden Lösungen mit Benzol scheiden sich schöne Nadeln oder Bündel von Nadeln aus, die nach dem Auswaschen mit Benzol die vollständig reinen Cholsäuresalze des Anilins und Toluidins darstellen. Diese Salze sind sehr beständig und werden nur bei längerem Stehen etwas gelb. Im Exsiccator findet kein Gewichtsverlust statt, beim Erwärmen entweicht nur ein Theil der Base, nicht die ganze, indem wahrscheinlich ein Anilid (resp. Toluid) der Cholsäure entsteht. Das Anilinsalz schmilzt bei 140⁰ und erweicht bei 125⁰; das Toluidinsalz (Meta) schmilzt zwischen 140—180⁰.

Die Analyse ergab:

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.	III.	für $C_{25}H_{42}O_5 . C_6H_7N$	für $C_{24}H_{40}O_5C_6H_7N$
C	72.13	72.21	—	72.23	71.85 pCt.
H	9.78	9.70	—	9.51	9.38 »
N	—	—	2.45	2.71	2.79 »

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{25}H_{42}O_5 . C_7H_9N$	für $C_{24}H_{40}O_5 . C_7H_9N$
C	72.77	72.87	72.59	72.23 pCt.
H	9.76	9.77	9.64	9.51 »

Die Analysen-Resultate sprechen augenscheinlich zu Gunsten der Formel $C_{25}H_{42}O_5$.

Die Formel $C_{25}H_{42}O_5$ wird also sowohl durch die Analysen der Cholsäure selbst als auch durch die ihrer Salze bestätigt. Persönlich war ich schon früher davon überzeugt, wenn aber meine jetzigen Versuche auch andere, noch Zweifelnde zur Annahme meiner Formel veranlassen werden, so will ich die zu meiner Untersuchung verwandte Zeit nicht als verloren betrachten. Die wichtigsten Resultate, die ich erlangt, will ich nun folgendermaassen zusammenstellen:

1. Die wasserfreie Cholsäure besitzt zweifellos die Zusammensetzung $C_{25}H_{42}O_5$; in keiner Weise jedoch gelingt es, dieselbe in Krystallen zu erhalten.

2. Die krystallinische Cholsäure erscheint in zwei Modificationen: als Alkoholat und als Hydrat, die sich von einander scharf unterscheiden.

3. Das Alkoholat besitzt die Zusammensetzung: $C_{25}H_{42}O_5 + {}^1/_8 H_2O + {}^7/_8 C_2H_6O$ (oder eine andere Substanz an Stelle des Alkohols). Beim Trocknen verliert sie leicht Alkohol, aber nicht Wasser, und hat nach dem Trocknen bei 105—120° die Zusammensetzung $C_{25}H_{42}O_5 + {}^1/_8 H_2O$. Dieses $^1/_8$ Molekül Wasser verliert die Cholsäure selbst nicht bei 145° und auch nicht beim Lösen in einem Lösungsmittel, mit dem sie sich verbindet, z. B. in Phenol. Nur bei der Zersetzung, die bei 160° beginnt, verliert sie dieses Wasser, aber gleichzeitig auch Constitutionswasser, indem sie in das Anhydrid übergeht. Der Schmelzpunkt dieser Modification liegt sowohl, wenn sie getrocknet, als auch nicht getrocknet war, bei 195°.

4. Das Hydrat besitzt die Zusammensetzung: $C_{25}H_{42}O_5 + H_2O$; es verliert beim Trocknen nur schwer und auch nicht alles Wasser; bei 120° verliert es nur $^3/_4$ seines Wassers und hat nach dem Trocknen bei dieser Temperatur die Zusammensetzung: $C_{25}H_{42}O_5 + {}^1/_4 H_2O$. Dieses letztere Wasser verliert die Säure nur bei ihrer Zersetzung, die früher eintritt, als bei der ersten Modification, nämlich schon bei 145°. Der Schmelzpunkt der nicht getrockneten Säure ist 125—140°, der getrockneten 160—180°.

5. Die Salze der Cholsäure mit Mineralbasen besitzen im Allgemeinen die Eigenschaft, ebenso wie die Säure selbst, hartnäckig etwas vom Krystallisationswasser und von der Base zurückzuhalten, wodurch der geringere Kohlenstoffgehalt und der höhere Gehalt an Metall, der Theorie gegenüber, eine Erklärung finden. Die Salze mit einigen organischen Basen besitzen aber diese Eigenschaft nicht; daher geben die Anilin- und Toluidinsalze bei der Analyse die theoretischen Zahlen.

St. Petersburg. Forst-Institut, im October 1887.

668. Francis R. Japp und Felix Klingemann: Zur Kenntniss der Benzolazo- und Benzolhydrazopropionsäuren.

(Eingegangen am 6. December, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten, uns soeben zugekommenen Heft der »Berichte« kündigt Hr. A. Reissert[1]) die Absicht an, zu untersuchen, ob die Phenylhydrazinpropionsäure, welche E. Fischer und F. Jourdan[2]) durch Reduction von Phenylhydrazinbrenztraubensäure darstellten, die symmetrische Constitution wirklich besitzt. Veranlassung hierzu ist der Unterschied in den beobachteten Schmelzpunkten zwischen der Fischer-Jourdan'schen Säure (Schmelzpunkt 152—153°) und der von uns durch Reduction der Benzol-α-azopropionsäure erhaltenen Benzol-α-hydrazopropionsäure (Schmelzpunkt 162°)[3]).

Wir möchten deshalb die Mittheilung machen, dass wir die Fischer-Jourdan'sche Säure bereits untersucht und mit der unserigen identisch gefunden haben. Wir reducirten nach Fischer und Jourdan's Angabe Phenylhydrazinbrenztraubensäure mit Natriumamalgam und erhielten die Phenylhydrazinpropionsäure, welche aber, nach gehöriger Reinigung (durch Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol), constant bei 172°, und nicht wie von Fischer und Jourdan angegeben, bei 152—153°, schmolz.

Darauf wandten wir uns an unsere, aus der schwieriger zugänglichen Benzol-α-azopropionsäure dargestellte Hydrazosäure und es gelang uns durch mehrmaliges Umkrystallisiren den Schmelzpunkt von dem früher von uns angegebenen (162°) auf 170° zu erhöhen.

Zu weiterem Umkrystallisiren reichte unsere Substanz leider nicht aus; nach Darstellungsweise aber, sowie nach Schmelzpunkt, Habitus und sonstigen physikalischen Eigenschaften ist an eine Verschiedenheit der beiden Säuren kaum zu denkeu, und es verliert danach die von Hrn. Reissert ausgesprochene Vermuthung, es gäbe, ausser der symmetrischen und der unsymmetrischen, noch eine dritte Benzol-α-hydrazopropionsäure, ihre Berechtigung.

Nachdem wir obiges Resultat festgestellt hatten, studirten wir die Fischer-Jourdan'sche Phenylhydrazinbrenztraubensäure und gelangten bald zu der Ueberzeugung, dass diese Säure mit unserer Benzol-α-azopropionsäure höchst wahrscheinlich identisch sei. Beide Säuren krystallisirten in ganz gleichen Formen und schmolzen bei

[1]) Diese Berichte XX, 3110.

[2]) Diese Berichte XVI, 2244.

[3]) Diese Berichte XX, 2942.

185⁰ [1]) unter Gasentwicklung. Bei der Zersetzung durch Hitze bildete sich aus der Phenylhydrazinbrenztraubensäure, neben öligen Substanzen, die von uns aus Benzol-α-azopropionsäure dargestellte, schwach gelbe, krystallinische, bei 238⁰ schmelzende Verbindung, von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_4$ (diese Berichte XX, 2943).

Beide Säuren zeigen mit concentrirter Schwefelsäure ein sehr charakteristisches Verhalten: sie lösen sich mit gelber Farbe in der kalten Säure auf; bald verwandelt sich die Farbe in ein tiefes Roth, und lässt man nun einen Tropfen von der ziemlich concentrirten rothen Lösung auf eine Porzellanschale fliessen und athmet darauf, so schlägt die Färbung, indem die Säure Feuchtigkeit anzieht, allmählich in Blau um. Fischer und Jourdan geben den Schmelzpunkt des Aethylesters ihrer Säure zu 114—115⁰ an; nach unserer Bestimmung schmilzt Benzol-α-azopropionsäureäthylester bei 117⁰.

Sollte sich bei weiterer Untersuchung, womit wir augenblicklich beschäftigt sind, diese merkwürdige Identität bestätigen, so hiesse es zunächst, zwischen den beiden aufgestellten Constitutionsformeln

$$C_6H_5 . NH . N : \underset{CH_3}{\underset{\cdot}{C}} . COOH \quad \text{und} \quad C_6H_5 . N : N . \underset{CH_3}{\underset{\cdot}{CH}} . COOH$$

(Phenylhydrazinbrenztraubensäure) (Benzol-α-azopropionsäure)

entscheiden, welche sich zu einander wie die Formeln einer Isonitroso- und Nitrosoverbindung verhalten. Gründe für beide liessen sich unschwer anführen.

Die Thatsache z. B., dass bei der Bildung des Esters aus Methylnatracetessigester und Diazobenzolchlorid die Einführung der Diazogruppe nur unter gleichzeitiger Verdrängung des Natriums und der Acetylgruppe stattfindet, liesse sich vielleicht zu Gunsten der ersteren (Fischer-Jourdan'schen) Formel deuten, da bei dieser Reaction aus dem Methylacetessigester die zweiwerthige Gruppe $CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . COOC_2H_5$ zuerst entstehen konnte. Andererseits spräche die Rückbildung der Säure aus der Hydrazoverbindung durch Einwirkung von ammoniakalischer Kupferlösung (Fischer und Jourdan) eher für die Constitution einer Azoverbindung, wie in der zweiten Formel ausgedrückt ist.

---

[1]) Fischer und Jourdan geben (loc. cit.) den viel zu niedrigen Schmelzpunkt 169⁰ an. Wir überzeugten uns deshalb durch die Analyse der Phenylhydrazinbrenztraubensäure, dass wir wirklich einen Körper von der besagten Zusammensetzung vor uns hatten. In unserer ersten Mittheilung ist übrigens der Schmelzpunkt der Benzol-α-azopropionsäure irrthümlich zu 182⁰ statt zu 185⁰ angegeben.

Wir werden versuchen, dieses Problem experimentell zu lösen.

Ebenso wollen wir die aus Brenztraubensäure und den Tolylhydrazinen zu erhaltenden Säuren mit den von uns dargestellten Toluolazopropionsäuren vergleichen.

London, 2. December. Normal School of Science.

669. Arnold Reissert: Bemerkung.

(Eingegangen am 16. December.)

Die obige Abhandlung der HHrn. Japp und Klingemann veranlasst mich zu folgender Richtigstellung. Die genannten Autoren haben meine Notiz[1]) in dem Sinne verstanden, als ob ich die Existenz dreier isomerer α-Phenylhydrazidopropionsäuren annähme.

Ich bemerke dem gegenüber, dass mir eine solche Voraussetzung gänzlich fern gelegen hat. Ich habe lediglich constatirt, dass der indirecte Beweis, welchen ich für die symmetrische Constitution der Fischer-Jourdan'schen Säure früher erbracht hatte, durch die Entdeckung der Säure der HHrn. Japp und Klingemann hinfällig geworden war, da diese letztgenannte Säure in ihren Eigenschaften weder mit der von mir erhaltenen noch mit der Fischer-Jourdan-schen Substanz übereinstimmte. Trotzdem habe ich nicht daran gezweifelt, dass die nähere Untersuchung der Fischer-Jourdan'schen Säure ihre Identität mit einer der beiden andern Säuren ergeben werde, eine Voraussetzung, welche nunmehr eingetroffen ist.

670. M. Gottschalk: Einwirkung von Salpetersäure auf Pentamethylbenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 24. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Oxydation des Pentamethylbenzols durch verdünnte Salpetersäure führt zu einer einzigen Monocarbonsäure und einem Gemenge mehrbasischer Säuren, die ich nicht von einander getrennt habe.

[1]) Diese Berichte XX, 3110.

Die Operation wurde in der Weise ausgeführt, dass 10 g Pentamethylbenzol in 30 g Benzol gelöst mit 1000 g Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 und 5 Vol. Wasser) etwa 60 Stunden am Rückflusskühler gekocht wurden. Der Zusatz von Benzol geschieht, um den Kohlenwasserstoff, welcher sonst leicht im Kühler erstarrt, zurückzuwaschen. Nach dem Erkalten wurde die Benzolschicht abgehoben, mit Ammoncarbonatlösung ausgeschüttelt und aus dieser Lösung in der gewöhnlichen Weise, nach Reduction der Nitroverbindungen, die Monocarbonsäure im Wasserdampfstrom abdestillirt. Die so erhaltene Tetramethylbenzolcarbonsäure schmilzt constant bei 165°. Sie krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig vereinigten Nadeln. Ihr Baryumsalz $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ba$ krystallisirt in Blättchen, bei langsamem Verdunsten aus Alkohol schied sich dasselbe in strahlig-warzenförmigen Krystallen mit zwei Molekülen Krystallwasser ab. Es ist sowohl in Wasser, wie in Weingeist leicht löslich. Die Analyse des bei 105° getrockneten Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ba	28.48	28.30 pCt.

Für die Constitutionsbestimmung wurde das Baryumsalz der Säure mit Aetzkalk destillirt. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff war Prehnitol. Sein Dinitroderivat hatte den Schmelzpunkt 178°; das Dibromderivat den Schmelzpunkt 210°.

Es war also nur eine einzige einbasische Säure entstanden, nämlich diejenige von der Stellung $C_6H . COOH . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3$.

Bei der Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure war ausserdem ein Gemenge mehrbasischer Säuren entstanden, welches sich durch Krystallisation nicht genügend trennen liess.

Die Einwirkung von rauchender Salpetersäure führt beim Pentamethylbenzol zu ähnlichen Umsetzungen, wie sie bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Durol und Pentamethylbenzol beobachtet sind. [1])

Trägt man den Kohlenwasserstoff vorsichtig in kleinen Portionen in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure, die vollkommen schwefelsäurefrei sein muss, ein und giesst alsdann das Reactionsproduct in Wasser, so erhält man neben vielem gelblich weissem, halbflüssigen Harz schön ausgebildete lange Krystallnadeln. Dieselben zeigten, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 178°.

Die Elementaranalyse ergab: Kohlenstoff 53.48 pCt., Wasserstoff 5.37 pCt., für ein Dinitrotetramethylbenzol berechnen sich

[1]) Diese Berichte XIX, 1209.

Kohlenstoff 53.57 pCt., Wasserstoff 5.36 pCt., während die Formel für Nitropentamethylbenzol verlangt:

Kohlenstoff 68.39 pCt., Wasserstoff 7.77 pCt.

Die Uebereinstimmung der Analyse mit der des Schmelzpunktes liess auf Dinitroprehnitol schliessen. Man musste also annehmen, dass analog der Reaction von Pentamethylbenzol mit concentrirter Schwefelsäure[1]) zunächst eine Spaltung in Prehnitol und Hexamethylbenzol vorangegangen war. Es war nun die Frage, was aus dem Hexamethylbenzol geworden sei.

Zur Entscheidung dieser Frage musste zunächst die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Hexamethylbenzol studirt werden. Es wurde daher dieser Kohlenwasserstoff genau in derselben Weise mit rauchender Salpetersäure behandelt, das Reactionsproduct bestand hier nur aus dem bereits oben erwähnten gelblich weissen, halbflüssigen Harz, aus dem sich weder durch Alkohol, noch durch Aether, Petroleumäther, Eisessig u. s. w. etwas Krystallisirbares isoliren liess.

Ich versuchte nun das Nitroderivat des Pentamethylbenzols in anderer Weise zu erhalten, nämlich durch Einwirkung von Nitroxydchlorür auf den Kohlenwasserstoff.

Da die Darstellung von Nitroxydchlorür, sowohl nach der Methode durch Ueberleiten von Chlor über salpetersaures Silber als auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salpetersaures Silber nur zu unreichenden Mengen führte, glaubte ich den Versuch in der Weise anstellen zu können: Der Kohlenwasserstoff wurde, mit salpetersaurem Silber gemischt, 24 Stunden lang der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Das Reactionsproduct wurde durch Waschen mit Wasser vom überschüssigen Brom befreit und mit Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirten schöne lange Nadeln, die umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 202^0 zeigten.

Die Elementar-Analyse ergab:

Kohlenstoff 40.99 pCt. Wasserstoff 4.24 pCt. Die Brombestimmung 54.68 pCt. Es lag also ein Dibromderivat eines Tetramethylbenzols vor.

Berechnet: Kohlenstoff 41.09 pCt. Wasserstoff 4.11 pCt. Brom 54.79 pCt.

Nach dem Schmelzpunkt würde auf Dibromdurol zu schliessen sein.

---

[1]) Diese Berichte XX, 901.

671. Victor Meyer: Notiz über Orthocyanphenol.

(Eingegangen am 11. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei einer Wiederholung des von F. Ahrens[1]) angestellten Versuchs der Umwandlung von *o*-Amidophenol in Cyanphenol nach dem Sandmeyer'schen Verfahren habe ich keineswegs ein hoch schmelzendes Nitril, sondern eine Substanz erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 97—98° C. schmilzt und die Eigenschaften des von Tiemann[2]) beschriebenen Salicylnitrils besitzt. Ohne Zweifel ist sie mit diesem identisch, und es bleibt nur noch zu entscheiden, ob die Verbindung die Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}\right. \quad \text{oder etwa} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}NH\\O\end{matrix}\right\rangle$$

besitzt. Die letztere erscheint nämlich ebenfalls möglich, da bekanntlich Sandmeyer aus Anthranilsäure nicht die zu erwartende, aber anscheinend als solche nicht existenzfähige Orthocyanbenzoësäure, sondern das ihr gleich zusammengesetzte Phtalimid erhielt.

Bei Anlass einer eingehenden Untersuchung der drei Cyanphenole, welche in meinem Laboratorium begonnen ist, wird daher auch die Frage geprüft, ob der Methylester des Salicylnitrils bei der Verseifung Ammoniak oder Methylamin liefert, resp. ob er mit dem Nitril der Methylsalicylsäure isomer oder identisch ist, wodurch die Frage nach seiner Structur sich entscheiden lässt.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

---

672. Otto Baither: Ueber Tetramethyldiamidothiobenzophenon.

[Zweite Abhandlung.]

(Eingegangen am 11. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit beschrieb ich in diesen Berichten[3]) das von Dr. A. Kern in Basel entdeckte und in die Technik eingeführte Tetramethyldiamidothiobenzophenon

$$CS\left\langle\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}\right. ,$$

und ich theilte zugleich die ersten Resultate einer Untersuchung dieses Körpers und seiner Derivate mit.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2953. [2]) Diese Berichte XX, 3083.
[3]) Diese Berichte XX, 1731.

Ich erlaube mir heute über die Fortsetzung meiner Untersuchung zu berichten, möchte mir aber zunächst einige Worte zu den Untersuchungen des Hrn. W. Fehrmann, welcher vor Kurzem interessante Beobachtungen über verwandte Gegenstände mitgetheilt hat, gestatten.

In Heft XV dieser Berichte[1]) theilt derselbe mit, dass es ihm gelungen sei, von den Auraminen ausgehend ein Thioketon

$$CS\begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

zu erhalten. Es war anzunehmen, dass dieses Thioketon mit dem von mir beschriebenen Kern'schen Keton[2]) identisch sei wegen der beiderseitigen Beziehungen zum Michler'schen Keton. Jedoch zeigten die beiden Körper Unterschiede im Schmelzpunkte und in Bezug auf die Bildung eines Platindoppelsalzes. Den Schmelzpunkt fand ich bei 202°, Hr. Fehrmann bei 164—166°. Da die Schmelzpunktsbestimmung einer tief gefärbten Substanz, wie es das Thioketon ist, nach der gewöhnlichen Methode nicht sehr genaue Resultate liefern kann, so habe ich den Schmelzpunkt nach dem, für solche Körper ganz vorzüglichen und scharfen Verfahren von Piccard[3]) bestimmt. Dabei wurde ein Schmelzen der Substanz einmal bei 194°, das andere Mal zwischen 193 und 194° beobachtet. In meiner ersten Abhandlung gab ich, wie erwähnt, als Schmelzpunkt 202° an und genau dieselbe Zahl hat soeben auch Gräbe in »diesen Berichten XX, 3267« angegeben; dies ist in der That der Punkt, bei welchem ein völliges Zusammenschmelzen des Körpers zu erkennen ist. Ganz plötzlich schmilzt der Körper niemals, wie denn überhaupt der Schmelzpunkt nicht als ein besonders charakteristisches Merkmal des Ketons anzusehen ist.

Ferner wiederholte ich den Versuch, ein Platindoppelsalz zu gewinnen, und zwar verfuhr ich jetzt ganz in der entschieden einfacheren und bequemeren Weise, in der Fehrmann das seinige darstellte. Ich arbeitete mit dem feinkörnig krystallinischen Präparat von Kern und Sandoz, welches in meiner ersten Abhandlung mit No. 2 bezeichnet ist. Bemerkt sei hierbei noch, dass dies Thioketon sich in verdünnter Salzsäure mit blauvioletter Farbe löst, während Fehrmann angiebt, dass die salzsaure Lösung seines Thioketons röthlich gefärbt sei. — Mir ist es, auch als ich genau nach Fehrmann arbeitete, nicht geglückt, den von der Theorie geforderten Platingehalt zu bekommen. Bei verschiedenen Darstellungen war der Platingehalt ein ganz schwankender; ich erhielt in drei Versuchen: 17.02 pCt., 21.95 pCt. und 19.55 pCt. Platin; die Theorie fordert 28.3 pCl.

---

[1]) S. 2857.

[2]) Diese Berichte XX, 9.

[3]) Diese Berichte VIII, 687.

Es scheint daher nicht unmöglich, dass auch Hr. Fehrmann, wenn er den Versuch öfters wiederholte, — er theilt nur einen Versuch mit — verschiedene Zahlen erhalten würde, da bei der inconstanten Zusammensetzung des Niederschlages sehr wohl auch einmal ein Platinsalz von richtigem Gehalt erhalten werden kann. Wie auch Hr. Fehrmann hervorhebt, beruhen die Differenzen unserer Beobachtungen wohl zum Theil auf der verschiedenen Art der Darstellungsweise des Ketons. —

In meiner ersten Abhandlung berichtete ich über ein Dichlorid des Ketons

$$CCl_2 \begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2, \end{array}$$

das ich, mit einem Molekül Chloroform verbunden, in Gestalt eines weissen Körpers erhalten hatte. Es ist mir inzwischen gelungen, ein Ketondichlorid zu isoliren, und zwar in überraschender Weise durch

Einwirkung von Benzylchlorid auf das Thioketon.

Erhitzt man das Thioketon in Schwefelkohlenstofflösung mit Benzylchlorid auf dem Wasserbade, so bildet sich zunächst ein tiefgrüner Körper mit goldgelbem Glanze. Derselbe löst sich in Wasser mit tiefblauer Farbe. Nach ein paar Stunden nahm der Körper eine schmutziggrüne Farbe an. Nach eintägigem Erhitzen wurde abfiltrirt und gut mit Schwefelkohlenstoff und darauf mit absolutem Aether ausgewaschen. Der im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Körper wurde sofort einer Analyse unterworfen; diese ergab folgendes:

0.1079 g Substanz gaben 0.0597 g Chlorsilber, 0.0030 g Silber und 0.0212 g Baryumsulfat, d. i. in Procenten 14.4 pCt. Chlorsilber und 2.7 pCt. Silber.

Es wäre die Bildung eines Additionsproductes zu erwarten gewesen, analog dem, welches ich mit Jodmethyl erhalten hatte; für ein solches war jedoch einerseits der Chlorgehalt zu hoch, andererseits der Schwefelgehalt bei Weitem zu gering. Die Einwirkung schien daher in anderem Sinne verlaufen zu sein, und man konnte annehmen, dass eine völlige Umsetzung noch nicht eingetreten und der geringe Schwefelgehalt auf eine Beimengung von etwas Thioketon zurückzuführen war. Um zum Ziele zu gelangen, verfuhr ich auf folgende Weise: Ich versetzte das feste, fein gepulverte Thioketon mit überschüssigem Benzylchlorid und erhitzte die Mischung 5 bis 6 Tage lang auf dem Wasserbade. Nach dieser Zeit wurde das in hellgrünen Krusten abgeschiedene Reactionsproduct mit frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff und hierauf mit absolutem Aether ausgewaschen. Dann wurde es im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse erwies, dass der Schwefelgehalt fast auf ein Minimum reducirt war. Der Chlorgehalt stimmt nahezu für ein Ketondichlorid.

0.1581 g Substanz lieferten 0.1279 g Chlorsilber, 0.0050 g Silber und 0.0084 g Baryumsulfat.

0.1945 g Substanz lieferten 0.1621 g Chlorsilber und 0.0047 g Silber.

	Berechnet für $CCl_2\begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$	Gefunden	
Cl	21.98	21.06	21.3 pCt.
S	—	0.63	— »

Die Reaction dürfte demnach in folgendem Sinne verlaufen sein:

$$CS\begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + 2\,C_6H_5.CH_2.Cl$$

$$= CCl_2\begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \diagdown \\ C_6H_5.CH_2 \diagup \end{matrix} S.$$

Das Chlorid stellt im nicht ganz reinen Zustande, in dem ich es erhielt, ein graugrünes Pulver dar, das beim Erhitzen sich zersetzt und schmilzt. Oberhalb 160° tritt heftige Gasentwicklung ein. Eine Reinigung lassen die Eigenschaften des Körpers kaum zu. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz unter Aufbrausen; concentrirte Salzsäure und Salpetersäure bewirken keine Gasentwicklung. Das Chlorid ist in Benzol nur spurenweise mit hellgrüner Farbe löslich, ebenso in Chloroform. In Eisessig geht es mit gelbbrauner und in Alkohol mit rother Farbe über. An der Luft zieht der Körper Feuchtigkeit an; seine Farbe geht dabei in eine tiefgrüne über. Giebt man Wasser hinzu, so entsteht neben Salzsäure das Michler'sche Keton, das Tetramethyldiamidobenzophenon, welches offenbar nach der Gleichung:

$$CCl_2\begin{matrix} \diagup C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2O = 2HCl + CO\begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

gebildet wird.

Vermuthlich ist das Dichlorid identisch mit dem in der Technik aus dem Michler'schen Keton mit Chlorphosphor bereiteten Producte, welches durch Condensation mit Aminen in Farbstoffe übergeht, aber meines Wissens nicht näher beschrieben ist.

Auf das Thioketon liess ich noch andere Chloride einwirken, wie Benzoylchlorid und Acetylchlorid; hierbei wurden Additionsproducte gebildet.

Behandlung des Thioketons mit Benzoylchlorid.

Zu einer Lösung des Thioketons in Schwefelkohlenstoff wurde überschüssiges Benzoylchlorid hinzugegeben. Auch hier nahm genau wie bei dem Zusammenbringen von Benzylchlorid mit dem Thioketon die Schwefelkohlenstofflösung eine tiefgrüne Färbung an; die Substanz wirkt auf Wasser in derselben Weise färbend ein. Die Mischung wurde einen Tag lang in einem mit Steigrohr versehenen Kolben erhitzt. Allmählich hatte sich an der Gefässwand ein grüner, krystallinischer Körper abgesetzt. Das mit reinem Schwefelkohlenstoff und absolutem Aether ausgewaschene und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Präparat gab bei der Chlor- und Schwefelbestimmung folgende Zahlen:

0.0903 g Substanz lieferten 0.0228 g Chlorsilber und 0.0047 g Silber und 0.0604 g Baryumsulfat.

0.1101 g Substanz lieferten 0.0269 g Chlorsilber und 0.0053 g Silber und 0.0738 g Baryumsulfat.

$$\text{Berechnet für } CS\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases} + C_6H_5.COCl$$

	Berechnet	Gefunden	
Cl	8.36	7.97	7.86 pCt.
S	7.54	9.00	9.10 »

Obwohl nach diesen Ergebnissen der Körper nicht rein war, musste ich mich doch mit demselben begnügen, da eine Reinigung des sehr zersetzlichen Productes nicht möglich war.

Trotzdem das Additionsproduct wiederholt ausgewaschen worden war, haftete ihm doch noch der Geruch nach Benzoylchlorid an. In Wasser ist es unlöslich; beim Kochen damit wird Thioketon zurückgewonnen. Alkohol löst den Körper mit rother Farbe, die der der alkoholischen Thioketonlösung vollständig gleicht, so dass anzunehmen ist, es werde auch durch Alkohol eine Spaltung bewirkt. Das nämliche Verhalten zeigt sich auch bei der Chloroformlösung. Eisessig und Benzol lösen den Körper mit gelbgrüner Farbe. Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab bei 175° die Bildung von gelben Oeltröpfchen und vor 200° ein völliges Erweichen der Substanz.

Behandlung des Thioketons mit Acetylchlorid.

Hierbei wurde genau so verfahren wie vorher; auch zeigten sich bei der Bereitung dieselben Erscheinungen. Es wurde ein brauner, krystallinischer Körper gewonnen. Das Resultat der Analyse war:

0.1324 g Substanz gaben 0.0596 g Chlorsilber und 0.0011 g Silber und 0.0937 g Baryumsulfat.

0.1369 g Substanz gaben 0.0604 g Chlorsilber und 0.0024 g Silber.

Berechnet für $CS\begin{smallmatrix}\nearrow C_6H_4N(CH_3)_2\\ \searrow C_6H_4N(CH_3)_2\end{smallmatrix} + CH_3COCl$		Gefunden	
Cl	9.8	11.3	11.4 pCt.
S	8.84	9.6	— »

Auch dieser Körper kann nicht umkrystallisirt und gereinigt werden, so dass ich mich auch hier mit der Analyse des nicht reinen Rohproductes begnügen musste.

Bei 160° tritt Zersetzung des Körpers ein, gegen 185° ist die Schmelzpunktsprobe von Tröpfchen durchsetzt und erst bei 200° findet vollständiges Zusammenschmelzen statt. Alkohol, Eisessig und Chloroform lösen die Substanz mit rother Farbe, Benzol mit gelbgrüner.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium auf das Thioketon.

Das Thioketon wurde in einem Kölbchen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat zwei Tage lang über freier Flamme erhitzt. Dann wurde der Inhalt des Gefässes mit Wasser in einen grossen Kolben gespült und noch reichlich Wasser zugesetzt. Die hellblau gefärbte Flüssigkeit wurde tüchtig umgeschüttelt, wodurch bewirkt wurde, dass sich die bei der Reaction gebildeten Harze an der Gefässwand absetzten, während der neue Körper sich als grünschwarzes Pulver am Boden des Kolbens ansammelte. Das Product wurde abfiltrirt, mit destillirtem Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Der so erhaltene Körper beginnt bei 120° sich zu zersetzen, bei 155° schmilzt er ganz zusammen. In Aether ist er mit grüngelber Farbe löslich, in Alkohol mit weingelber. In Chloroform geht er mit brauner, in Schwefelkohlenstoff und Benzol mit gelber Farbe in Lösung.

Es wurden Schwefel- und Stickstoffbestimmungen vorgenommen, dieselben hatten folgendes Resultat:

0.1370 g Substanz lieferten 0.054 g Baryumsulfat.

0.1273 g Substanz lieferten 0.0482 g Baryumsulfat.

0.1399 g Substanz lieferten bei 24.5° C. und 747 mm Barometerstand 11.4 ccm feuchten Stickstoff.

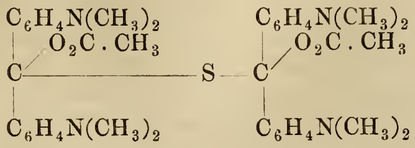
Das würde in Procenten ergeben:

S	5.4	und	5.2 pCt.
N		9.14 pCt.	

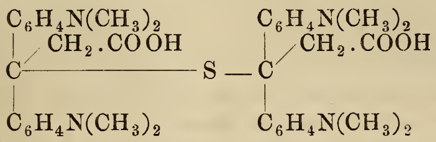
Daraus folgt, dass sich in der neuen Verbindung die Zahl der Schwefelatome zu der der Stickstoffatome wie 1 : 4 verhält. Demnach sind zwei Moleküle Thioketon zusammengetreten unter Abscheidung

von einem Atom Schwefel. Dem neuen Körper mag eine der folgengenden Formeln zu kommen:

Es kann angenommen werden, essigsaures Natrium habe sich zunächst an das Thioketon angelagert und darauf sei Abspaltung von Natriumsulfid eingetreten:



Oder je ein Wasserstoffatom der Methylgruppe zweier Moleküle Essigsäure ist mit dem Schwefelatom des einen Thioketonmoleküls zu Schwefelwasserstoff vereinigt ausgetreten.



In beiden Fällen ist die Molecularformel dieselbe; die zweite Formel ist aber unwahrscheinlich, da der Körper nur basische, nicht aber saure Eigenschaften zeigt.

	Berechnet	Gefunden	
S	4.9	5.4	5.2 pCt.
N	8.56	9.14	— »

Auf eine eingehendere Prüfung dieser Substanz konnte ich nicht eingehen, da die Darstellung derselben keineswegs eine glatte ist und auch nicht immer zum Ziele führt. Auch machen die Eigenschaften des Körpers eine Reinigung unmöglich.

Die Einwirkung von freiem Anilin auf das Thioketon,

bei 150⁰ vorgenommen, führte nicht zu befriedigenden Resultaten. Nach Reinigung des Reactionsproductes mit verdünnter Salzsäure resultirte neben unverändertem Keton nur reichlich das Michler'sche Keton:

Die Analyse desselben ergab:

0.1050 g Substanz gaben bei 19⁰ und 753 mm Druck 9.9 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$	Gefunden
N	10.44	10.73 pCt.

Behandelt man dagegen salzsaures Anilin mit Thioketon, so resultirt Phenylauramin. Ich erwärmte gleiche Mengen Thioketon und salzsaures Anilin zwei Stunden lang im Oelbade auf 150°. Dann wurde die Schmelze gepulvert und das gebildete salzsaure Phenylauramin durch warmes Wasser mit dunkelrother Farbe gelöst. Der Farbstoff wurde mit Kochsalz ausgefällt, abfiltrirt und aus der gekühlten wässerigen Lösung vermittelst Ammoniak die Farbbase in fleischrothen Flocken gefällt. Aus Alkohol wurde sie in gelben glitzernden Kryställchen erhalten. Den Schmelzpunkt fand ich, abweichend von Fehrmann[1]), der schon bei 80° Zersetzung beobachtete, zwischen 170 und 171°, ohne dass vorher ein theilweises Erweichen der Probe eintrat.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Phenylhydrazin verursacht schon auf dem Wasserbade mit dem Thioketon erwärmt Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Ich setzte das Erhitzen zwei Tage lang fort. Aus dem mittelst Salzsäure u. s. w. gereinigten Reactionsproduct konnte ich indessen nur das Michler'sche Keton isoliren, dessen Analyse ergab:

0.1110 g Substanz gaben bei 30° und 751 mm Druck 11 ccm Stickstoff.

	Ber. für $CO\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$	Gefunden
N	10.44	10.62 pCt.

Nitrirung des Ketons.

In meiner ersten Abhandlung berichtete ich, dass ich durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf das Thioketon zu demselben Körper, nämlich Trinitrodimethylanilin gelangt sei, der schon vorher von Breithaupt durch Behandeln des Michler'schen Ketons mit Salpetersäure erhalten worden sei. Hr. Dr. van Romburgh war so freundlich, Hrn. Prof. V. Meyer und mir eine Abhandlung[2]) zu übersenden, aus welcher hervorgeht, dass auch Er das Michler'sche Keton mit Salpetersäure behandelt habe, dabei aber zu einem Nitramin gelangt sei:

$$\begin{array}{l} C_6H_2(NO_2)_2 . N<^{CH_3}_{NO_2} \\ CO \\ C_6H_2(NO_2)_2 . N<^{CH_3}_{NO_2} \end{array}$$

Da ich in dem vermeintlichen Trinitrodimethylanilin nur den Stickstoffgehalt bestimmt hatte, dieser aber ebensogut auf jenes, wie

---

[1]) Diese Berichte XX, 2852.

[2]) Recueil des tr. ch. Tome VI, 252.

auf den van Romburgh'schen Körper stimmt, so habe ich die Substanz von Neuem dargestellt und untersucht.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung, die hier entscheidend ist, bestätigte die von genanntem Forscher angenommene Formel:

0.1834 g Substanz gaben 0.0399 g Wasser und 0.2348 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C	35.3	34.95 pCt.
H	1.96	2.41 »

Um dieses Tetranitrodimethyldinitramidobenzophenon als Keton zu charakterisiren, versuchte ich das Oxim desselben darzustellen. Da die Substanz in Alkohol schwer löslich ist, so wurde es am besten befunden, die Einwirkung in Röhren unter Druck vor sich gehen zu lassen. Die Bomben wurden mit den berechneten Mengen Nitrokörper und salzsaurem Hydroxylamin beschickt, zur Hälfte mit absolutem Alkohol gefüllt und dazu ein paar Tropfen concentrirte Salzsäure gegeben. Während 4—5 Stunden wurden die Röhren erhitzt; am zweckmässigsten ist eine Temperatur zwischen 150—160°, weil alsdann beim Erkalten das Reactionsproduct in gelbrothen Blättern die Röhren erfüllt. Der Röhreninhalt wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit. Hierauf wurde das Gemenge fein zerrieben und mit Wasser gut ausgelaugt, um unverändertes salzsaures Hydroxylamin zu entfernen. Da sich kein geeignetes Lösungsmittel für eine Krystallisation ausfindig machen liess, — denn Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig u. s. w. lösen den Körper zwar, aber in sehr geringer Menge —, so wurde von einer solchen abgesehen. Der Körper wurde in reichlicher Menge Eisessig gelöst, abfiltrirt und aus dem Filtrat durch Versetzen mit viel Wasser wieder ausgefällt. Hierauf wurde abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Da die rohe Verbindung zunächst ein Trocknen auf dem Wasserbad nicht zulässt, weil sie — frisch bereitet und noch feucht — unter 100° zum Theil zusammenschmilzt, so wurde sie im Trockenkasten längere Zeit einer Temperatur von 40—50° ausgesetzt. Eine Schmelzpunktsbestimmung des so getrockneten Körpers ergab, dass derselbe jetzt erst bei 196° schmilzt. Die Thatsache, dass der Körper nach vollständigem Trocknen einen so viel höheren Schmelzpunkt zeigt, als im feuchten Zustande, ist sehr auffallend.

Die Analyse der Substanz deutete auf einen Körper, den früher van Romburgh aus dem Nitramin durch Kochen mit Phenol erhalten hat:

$$\begin{array}{l} C_6H_2(NO_2)_2N{<}^{H}_{CH_3} \\ CO \\ C_6H_2(NO_2)_2N{<}^{H}_{CH_3} \end{array}.$$

0.1796 g Substanz gaben 0.0562 g Wasser und 0.2804 g Kohlensäure.
0.2022 g Substanz gaben 0.0586 g Wasser und 0.3126 g Kohlensäure.
0.1832 g Substanz gaben 32.5 ccm Stickstoff bei 16° und 735 m Druck.
0.1717 g Substanz gaben 31 ccm Stickstoff bei 17.5° und 735 m Druck.

Ber. für obige Formel		Gefunden		
C	42.86	42.59	42.2	pCt.
H	2.85	3.4	3.21	»
N	20.00	19.98	20.19	»

Wird dieser Körper nur kurze Zeit mit Phenol erwärmt und aus diesem Gemisch dann wieder durch Zusatz von Natronlauge isolirt, so zeigt er beim Schmelzen ganz dasselbe Verhalten wie das von van Romburgh erhaltene Product. Er schmilzt dann, wie jenes, unter vorausgegangener Zersetzung bei ca. 225°. Doch ist er etwas dunkler gefärbt als jenes. Diese Differenzen in Farbe und Verhalten bei der Schmelzpunktbestimmung mögen wohl ebenfalls ihre Ursache in der abweichenden Darstellung der vermuthlich identischen Körper haben. — Es ist also auch durch diese Reaction eine Herausnahme der an Stickstoff gebundenen Nitrogruppen aus dem Nitramin bewirkt worden, wie sie van Romburgh mittelst Phenol erzielte. Beim Beginn der Reaction mag Oximbildung eingetreten, diese aber durch das Entstehen von freier Säure bei der Eliminirung der Nitrogruppen wieder aufgehoben sein.

Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, Hrn. Prof. Dr. V. Meyer für seinen Rath bei der Ausführung dieser Untersuchungen meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

673. Edmund O. von Lippmann: Ueber eine im Rübenrohzucker vorkommende reducirende Substanz.

(Eingegangen am 11. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Vorhandensein reducirender Eigenschaften bei verschiedenen Producten der Zuckerindustrie, insbesondere bei Rohzuckern, welche der ganzen Art ihrer Herstellung und ihrer sonstigen Beschaffenheit gemäss Invertzucker nicht enthalten können, hat in den letzten Jahren vielfach die Aufmerksamkeit der betheiligten Kreise erregt und eine Reihe wichtiger Arbeiten über die Bestimmung des wirklichen Invertzuckers neben Rohzucker veranlasst, in deren Verlaufe wiederholt und von verschiedener Seite darauf hingewiesen wurde, dass in den Roh-

zuckern des Handels Stoffe vorhanden sein müssten, welche, ohne Invertzucker zu sein, doch ein diesem analoges Reductions-Vermögen aufwiesen. Keiner dieser Stoffe ist jedoch bisher isolirt worden, so dass eine zufällige Beobachtung, die kürzlich zur Darstellung und Identificirung einer derartigen Substanz geführt hat, nicht ohne Interesse sein dürfte.

Das betreffende Ausgangsmaterial bestand in einer ätherischen Mutterlauge, welche beim Ausschütteln eines gewöhnlichen Rohzuckers (I. Product) mit Aether, in der Weise wie ich sie vor einer Reihe von Jahren bei der Darstellung des Vanillins beschrieben habe, gewonnen worden war und einen ganz eigenthümlichen aromatischen Geruch zeigte; beim Verdunsten des Aethers blieb, neben einigen schön ausgebildeten kleinen Zuckerkryställchen und einer fettigen, schwach nach Vanille riechenden Masse, eine Substanz von grossem Krystallisationsvermögen zurück, welche breite, an den Wandungen der Schaale anliegende und über deren Rand hinaus efflorescirende Blätter bildete und durch Umkrystallisiren aus Aether leicht gereinigt werden konnte. In reinem Zustande zeigte sie weisse glänzende Krystalle, löste sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmolz bei 102—103°, verdampfte bei 240°, und war unzersetzt in schönen glänzenden Blättchen sublimirbar, wobei sich ein erstickender, heftig zum Husten reizender Geruch bemerkbar machte.

Allen diesen Eigenschaften gemäss war die Vermuthung gerechtfertigt, dass die Substanz Brenzcatechin sein könne, und durch einige weitere Versuche wurde dieselbe zur Gewissheit erhoben: die Lösung reducirte nämlich Silber- und Platinsalze schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Erwärmen, gab mit verdünntem Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, die auf Sodazusatz in ein tiefes Violettroth umschlug, und lieferte mit Bleiessig einen weissen, in Wasser unlöslichen, in Essigsäure löslichen Niederschlag der charakteristischen, durch ihren hohen Bleigehalt (65.6 pCt.) ausgezeichneten Bleiverbindung.

Das hiermit nachgewiesene Vorkommen von Brenzcatechin im Rohzucker bietet ein besonderes Interesse mit Rücksicht auf das hervorragende Reductionsvermögen dieses Körpers; einige Splitterchen genügen z. B. schon, um beim Schütteln derselben (in wässeriger Lösung) mit concentrirter Silbernitrat-Lösung, bereits in der Kälte fast sofortige Schwärzung hervorzurufen, die rasch bis zur Abscheidung einer dichten Fällung von metallischem Silber fortschreitet. Fehling'sche Lösung wird ebenfalls kräftig reducirt, und zwar wurden, nach Versuchen des Hrn. H. Siber, Chemiker der hiesigen Raffinerie, aus 50 ccm Fehling'scher Lösung, unter anfänglicher Grünfärbung derselben, durch 3 Minuten andauerndes Kochen ausgeschieden: von 100 Milligramm Brenzcatechin eine, 64 mg Kupfer (oder 32.8 mg

Traubenzucker) äquivalente, von 200 Milligramm eine, 187 mg Kupfer (oder 95.7 mg Traubenzucker) äquivalente Menge Kupferoxydul. Die Reduction scheint übrigens, je nach den äusseren Umständen (Concentration, etc.) veränderlich zu sein, auch zeigen sich vor Abscheidung des Kupferoxyduls häufig die missfarbigen, zwischen grün und roth schwankenden Trübungen, die man bei der Untersuchung von Rübensäften mittels Kupferlösung oft zu beobachten Gelegenheit hat. Anders wie die Fehling'sche verhält sich die Soldaini'sche Lösung: aus dieser wurde unter obigen Umständen selbst durch 5 Minuten andauerndes Kochen kein Kupferoxydul ausgeschieden, sondern es trat nur Grünfärbung ein, so dass diess ein Grund mehr ist, um die, von Bodenbender und Scheller so bewährt gefundene Soldainische Lösung, ausschliesslich zur Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker zu verwenden.

Was die Herkunft des Brenzcatechins im vorliegenden Falle anbelangt, so sind hierüber zweierlei Ansichten möglich, zwischen denen eine Entscheidung noch aussteht, obwohl beide durch Wahrscheinlichkeitsgründe gestützt werden können. Nach Versuchen Hoppe-Seyler's, Munk's, Gautier's und Ledderhose's ergeben fast alle Kohlehydrate, sowie einige Derivate derselben, beim Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperaturen (180—280°), sowie beim Erhitzen mit starken Alkalien (Natron, Baryt) etwas Brenzcatechin, woraus sich auch das von Pettenkofer und Buchner beobachtete Vorkommen dieses Körpers in den Producten der trockenen Destillation des Holzes (Holzessig u. dgl.) erklären lässt; hiernach ist die Annahme zulässig, dass im Laufe der Fabrication aus Zucker oder dessen Zersetzungsproducten etwas Brenzcatechin gebildet werden könne. Schon früher hatte ich Gelegenheit wahrzunehmen, dass bei der Erzeugung von Candis aus reinstem Krystallzucker, wobei dieser andauernd hohen Temperaturen in Berührung mit Wasser ausgesetzt ist, bei Eintritt des Sauerwerdens (welches zuweilen durch Fehler der Fabrication verursacht wird) sich, neben anderen Substanzen, auch Brenzcatechin bildet, neben welchem unter Umständen auch etwas Protocatechusäure auftritt, deren Vorhandensein unter den Zersetzungs-Producten des Zuckers schon Gautier bemerkte; es scheint also, dass die oben angeführte hohe Temperatur zum Theile auch durch eine, zwar etwas niedrigere, aber längere Zeit anhaltende ersetzt werden kann.

Es lässt sich jedoch auch vermuthen, dass das Brenzcatechin, oder eine dasselbe liefernde Muttersubstanz schon aus der Rübe stamme, in der ja auch das zur selben Reihe gehörige Vanillin vorkommt; es wäre hierbei allenfalls das Harz, sowie die Gerbsäure der Rübe ins Auge zu fassen, welche Substanzen (die zwar schon von Dubrunfaut, Michaelis und Anderen bemerkt, jedoch niemals

näher untersucht wurden), der Analogie nach, in Beziehung zum Brenzcatechin stehen könnten. In dieser Richtung ist noch anzuführen, dass, wie ich mich schon vor Jahren überzeugte, die Beobachtung von Gorup-Besanez, welcher Brenzcatechin in den herbstlich gelben Blättern des wilden Weinstockes vorfand, auch bei solchen Rübenblättern zutrifft; eine kleine Menge Substanz konnte am Schmelzpunkt (104°), der Sublimirbarkeit und den Farbenreactionen mit Sicherheit als Brenzcatechin erkannt werden. Neben demselben wurde eine sehr geringe Menge einer in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslichen krystallisirten organischen Säure beobachtet, die fast ganz die nämlichen Farbenreactionen gab und beim Erhitzen einen Stoff lieferte, der, soweit aus den äusseren Eigenschaften geschlossen werden konnte, unzweifelhaft Brenzcatechin war; das kleine zur Analyse eben reichende Quantum der Säure ergab 59.10 pCt. C, 5.62 pCt. H und 35.28 pCt. O, was auf eine aromatische Carbonsäure $C_9H_{10}O_4$ sehr gut passen würde; zur weiteren Untersuchung fehlte es jedoch an Material.

Es sei ausdrücklich erwähnt, dass durch obige Mittheilung das Brenzcatechin keineswegs als eine im Rohzucker stets oder oft vorkommende, oder etwa als die reducirende Substanz par excellence bezeichnet werden soll; solche Schlussfolgerungen aus einer vereinzelten Beobachtung verbieten sich von selbst, und nur vielseitige Untersuchungen könnten feststellen, ob demselben neben oder unter anderen Substanzen reducirender Natur (z. B. Vanillin, Furfurol, Abbauproducte des Zuckers und dergl.), eine regelmässige Rolle zufällt. Zu solchen Untersuchungen würden sich besonders gewisse im Handel vorkommende und von den Zuckerexporteuren gekannte und vermiedene Rohzucker eignen, welche bei der Uebernahme tadellos erscheinen, bei der Ablieferung im Auslande sich aber stets erheblich nachgedunkelt und reducirend erweisen, woraus dann der Käufer auf Gegenwart von Invertzucker zu schliessen und entsprechende Abzüge am Preise zu machen pflegt. Da das Brenzcatechin, obwohl es bei vielen Reactionen durch Erhitzen und Schmelzen mit Alkalien gebildet wird, dennoch in alkalischer Lösung an der Luft unbeständig ist und unter Bräunung und Abscheidung dunkelgefärbter Zersetzungsproducte allmälig zerfällt, so könnte sein Auftreten bei derartigen Erscheinungen mit im Spiele sein; auch lässt sich aus der angeführten Eigenschaft vermuthen, dass die grösste Menge dieser Substanz, sei ihre Herkunft welche immer, bei Arbeit mit stark alkalischen Säften im Laufe der Fabrication wieder zerstört werde und nur bei der jetzt vielfach üblich gewordenen Arbeitsweise mit möglichst geringer Alkalität in weiterem Umfange (zunächst) erhalten bleibe.

674. Aug. Bischler: Condensationsproducte aus Paratoluidin mit Paranitrobittermandelöl.

(Eingegangen am 13. December).

Versuche namentlich des Hrn. C. Ullmann[1]) beseitigen die bisherige Annahme, wonach sich Bittermandelöl und Paratoluidin zu einem Derivate des Triphenylmethans nicht sollen condensiren lassen. Dadurch kommen zahlreiche neue Synthesen in Sicht, indem natürlich vorauszusetzen ist, dass auch andere aromatische Aldehyde und Basen der Parareihe in gleicher Weise werden reagiren können.

Da Hr. Ullmann an der Fortführung seiner Untersuchung verhindert ist, so habe ich, auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Merz, deren Fortsetzung und weitere Ausdehnung übernommen — und ich studire zunächst das Verhalten vom Paratoluidin zum Paranitrobittermandelöl.

α-Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan[2]).

Behufs Erlangung einer Nitrodiamidobase setzte ich zu 10 Theilen Paranitrobittermandelöl, im Sinne des Verfahrens von Mazzara[3]), 14 Theile Paratoluidin, 16 Theile concentrirte Salzsäure, aber ausserdem noch so viel Weingeist[4]), dass sich beim Erwärmen Alles löste. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade und am Rückflusskühler circa 6 Stunden erhitzt. Beim Erkalten gestand die dunkelbraun gewordene Flüssigkeit zu einer glasartigen Masse. Dieselbe ging mit verdünnter warmer Schwefelsäure bis auf circa $^1/_3$ des angewandten noch intacten Nitrobenzaldehyds in Lösung.

Besonders bei einem nur geringen Ueberschuss an Schwefelsäure ist rasch zu filtriren, um vorzeitiger Krystallisation zu begegnen. Das Filtrat wurde mit Lauge übersättigt und vom unveränderten Paratoluidin durch Wasserdampf befreit. Nicht flüchtig war ein braunes Oel, welches harzartig erstarrte.

Dieser Körper löste sich unschwer in viel kochendem Benzol und schoss daraus beim Erkalten in krystallinischen, noch schmutzig gelben Flocken an, welche nach zwei- bis dreimal erneuter Krystallisation — wieder aus Benzol — in voluminöse, kleine, weisse und büschelig gestellte Nadeln übergingen. Schmelzpunkt circa 170—172°.

Die Mutterlauge von den gelben Flocken lieferte nur harzartige Substanz.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2094. Journ. f. prakt. Chemie 36, 246.

[2]) Wesshalb hier das Präfix »α« gesetzt ist, wird aus Nachfolgendem ersichtlich.

[3]) Diese Berichte XVIII, Ref. 334.

[4]) Meister, Lucius, diese Berichte XVI, 2539.

Analyse der lufttrockenen Krystallnadeln.

	Ber. für $C_{69}H_{69}N_9O_6$	Gefunden
Kohlenstoff	73.99	73.61 pCt.
Wasserstoff	6.17	6.29 »
Stickstoff	11.26	10.96 »

Die Formel, $C_{69}H_{69}N_9O_6$, spricht für eine Verbindung von 3 Molekülen Nitrophenyldiamidotolylmethan mit einem Molekül Krystallbenzol, $3 C_{21}H_{21}N_3O_2 + C_6H_6$, und wirklich bestätigte der Gewichtsverlust, den die lufttrockenen Krystalle bei 110—120° erfuhren, solche Annahme. Die Krystalle waren bei unveränderter Gestalt gelb geworden.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Benzol	6.97	6.42 pCt.

Die Nitrodiamidobase löst sich in Alkohol und Aether in der Kälte kaum, auch beim Erhitzen nur wenig; von kaltem Benzol wird sie spärlich, von siedendem ziemlich reichlich aufgenommen.

Die Ausbeute an α-Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan liess viel zu wünschen übrig. Ich erhielt an Rohbase nur etwa 20 pCt. der theoretisch möglichen Menge — so z. B. auf 10 g Paranitrobenzaldehyd und 14 g Paratoluidin nur 5 g Base — und diese Menge nahm beim Reinigen der Nitrodiamidoverbindung noch beträchtlich ab. Durch im Ueberschuss angewandtes Paratoluidin oder Paranitrobenzaldehyd wurde das Ergebniss nicht besser.

Das α-Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan verhält sich wie eine schwache Base. Seine Salze scheinen nur schwer zu krystallisiren und werden durch Wasser zersetzt.

Näher untersucht wurde das

Platindoppelsalz, $C_{21}H_{21}N_3O_2 . H_2PtCl_6$.

Die schwach gelbliche Lösung des Paranitrophenyldiparaamidotolylmethans in verdünnter warmer Salzsäure setzt beim Erkalten in harzigen Flocken salzsaures Salz ab.

Durch Platinchlorid entsteht in der warmen sauren Lösung zunächst keine Fällung, aber beim Sinken der Temperatur scheidet sich das gewünschte Platindoppelsalz aus — in gelblich gefärbten Krystallkörnern.

Metallgehalt der über Chlorcalcium getrockneten Substanz.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	25.95	26.17 pCt.

Das Platindoppelsalz löst sich in kaltem Alkohol kaum, ziemlich reichlich in warmem, aber nicht in Aether. Durch überschüssiges reines Wasser wird es unter Bildung der freien Base zersetzt.

β-Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan.

Nach dem in diesen Berichten XX, Ref. 615 mtgetheilten Deutschen Reichspatent von Friedrich Stolz verwandeln sich das Paranitrobittermandelöl und Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe auf Zusatz von überschüssiger concentrirter Schwefelsäure schon bei Lufttemperatur in Derivate des Triphenylmethans.

Meine Versuche, Ullmann's Phenyldiparaamidotolylmethan aus Paratoluidin mit Bittermandelöl nach obigem Verfahren darzustellen, liessen keine Reaction erkennen. Dagegen wirkte das paranitrirte Bittermandelöl auf Paratoluidin unschwer ein.

Bemerkenswerther Weise entsteht jedoch nicht das von mir schon beschriebene Nitrophenyldiparaamidotolylmethan sondern ein zweifellos isomerer Körper, welcher vorläufig als die β-Verbindung bezeichnet sein mag.

Paranitrobittermandelöl wurde mit seinem fünffachen Gewicht an Paratoluidin und so viel concentrirter Schwefelsäure versetzt, dass ein beweglicher Brei entstand. Ich habe diese Mischung bei zeitweisem Durchschütteln zwei Tage sich selbst überlassen.

Ursprünglich gelblich, war sie schmutziggrün geworden. Paranitrobittermandelöl liess sich nicht mehr direct erkennen. Die ganze Masse wurde nun in warmes Wasser gegossen, die erhaltene Lösung von etwa noch unverändertem Nitrobenzaldehyd getrennt, dann alkalisch gemacht und das reichlich vorhandene intacte Paratoluidin mit Wasserdampf abdestillirt.

Der nicht flüchtige, gelbe ölige Rückstand erstarrte beim Erkalten durch und durch gleichmässig krystallinisch. Ich erhielt ihn durch Krystallisation aus heissem Alkohol in vereinzelten grossen, gelben Blättern, welche die gelbe Farbe beim wiederholten Umkrystallisiren, auch unter Zugabe von Thierkohle, nicht einbüssten, so dass sie der normalen Verbindung zuzukommen scheint. Schmelzpunkt um circa 45^0 unter demjenigen der isomeren α-Base, nämlich constant $126-127^0$.

Die Elementaranalyse des schwefelsäuretrockenen Präparats stimmte auf ein Nitrodiamidophenylditolylmethan,

$$C_{21}H_{21}N_3O_2 = CH\begin{cases} C_7H_6 . NH_2 \\ C_7H_6 . NH_2 \\ C_6H_4 . NO_2 \end{cases}.$$

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.62	72.40 pCt.
Wasserstoff	6.05	6.18 »
Stickstoff	12.10	12.05 »

Das β-Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan löst sich, im Gegensatz zur α-Nitrodiamidobase, nicht nur leicht in warmem, sondern auch in kaltem Benzol, ferner reichlich in warmem Alkohol und in kaltem Schwefelkohlenstoff; in warmem Aether ist es ausgiebig, in Petroläther aber wenig löslich.

Die Ausbeute an β-Base betrug etwa 30 pCt. der theoretischen Menge. Ich erhielt z. B. auf 7 g Nitrobenzaldehyd und viel überschüssiges Toluidin $5^1/_2$ g rohe Base. Die Reindarstellung gelingt hier ohne beträchtliche Verluste.

Auch das β - Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan hat nur schwach basische Eigenschaften. Doch krystallisiren seine Salze leichter als diejenigen der isomeren α - Base.

Salzsaures Salz, $C_{21}H_{21}N_3O_2 . 2HCl$.

Die Lösung der β-Base in verdünnter warmer Salzsäure erstarrt bei starker Concentration zu einem Brei aus kleinen, gelblichen, nadeligen Krystallen; in verdünnteren Lösungen bilden sich mehr vereinzelte, lange Nadeln.

Exsiccatortrockene Substanz.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Chlor	16.90	16.90 pCt.

Das salzsaure Salz löst sich nicht in Aether, aber leicht in Alkohol. Beim Digeriren mit viel Wasser entsteht freie Base.

Platindoppelsalz, $C_{21}H_{21}N_3O_2 . H_2PtCl_6$.

Versetzt man eine heisse salzsaure Lösung der β-Base mit überschüssigem Platinchlorid, so scheidet sich sofort, und beim Erkalten zunehmend, ein gelber blätterig krystallinischer Körper aus.

Schwefelsäuretrockene Substanz.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	25.95	25.91 pCt.

Das Doppelsalz wird von Aether nicht gelöst, nur wenig von kaltem Alkohol, aber merklich von warmem. Wasser wirkt auch hier zersetzend.

Das Auftreten zweier isomeren Paranitrophenyldiparamidotolylmethane beweist, dass der Nitrobenzaldehyd nach Umständen auf verschiedene Orte am Kern des Paratoluidins wirkt.

Vermuthlich verdrängt und ersetzt das Radical Paranitrobenzyliden $C_6H_4(NO_2)CH\rightrightarrows$, in zwei Paratoluidinmoleculen im einen Fall je ein Wasserstoffatom, welches an einer Ortho-, im andern Fall aber je ein Wasserstoffatom, welches an einer Metastelle (Condensationsproduct mit Schwefelsäure) zur Amidogruppe vorkommt.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

---

675. W. Lossen: Ueber die Lage der Atome im Raum.

(Eingegangen am 9. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Umstand, dass Joh. Wislicenus[1]) und van 'tHoff[2]) die Frage nach der Lage der Atome im Raum lebhaft angeregt haben, veranlasst mich, die nachstehenden Bemerkungen zu den von ihnen vertretenen Ansichten zu veröffentlichen.

1. Unter der Voraussetzung, dass im Allgemeinen vier mit einem und demselben Kohlenstoffatom direct verbundene Atome nicht in einer und derselben Ebene liegen werden, stellt van 'tHoff die Lage der Atome in einer Molekel $C(R_1 R_2 R_3 R_4)$ entsprechend Fig. 1 dar.

Fig. 1.

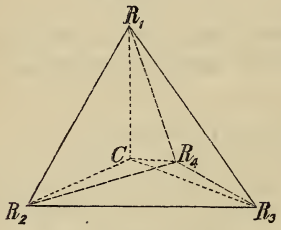
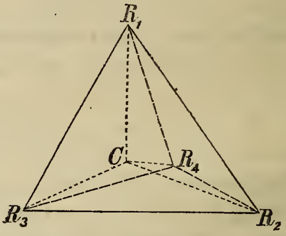


Fig. 2.



Sind die vier mit dem nämlichen Kohlenstoffatom verbundenen Atome oder Radicale alle von einander verschieden, so können sie sich in zweierlei nicht zur gegenseitigen Deckung zu bringenden Lagen um das Kohlenstoffatom herum gruppiren; das Tetraëder Fig. 1 ist das Spiegelbild des Tetraëders Fig. 2. — Nach der van 'tHoff-Le Bel'-schen Hypothese wird die optische Activität einer Verbindung durch

---

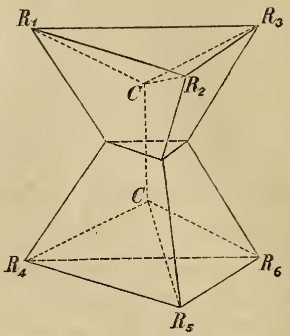
1) »Ueber die räumliche Anordnung der Atome etc.«; Abhandl. der Kgl. Sächs. Ges. der Wissenschaften XIV, 1 ff.

2) »Dix années dans l'histoire d'une théorie«; diese zweite Auflage von »la chimie dans l'espace« kam erst in meine Hände, als meine Abhandlung geschrieben war; die Figuren in derselben entsprechen mehr denjenigen in der ersten Auflage von van 'tHoff's Schrift.

den Gehalt an einem so gebundenen, asymmetrisch genannten Kohlenstoffatom bedingt.

Die Lage der Atome in einer Molekel $C_2(R_1 R_2 R_3 R_4 R_5 R_6)$ stellt van 'tHoff entsprechend Fig. 3 dar. Die Zahl der verschiedenen, für den Fall theilweiser oder gänzlicher Verschiedenheit von R_1—R_6 möglichen, nicht auf einander zurückzuführenden Lagen von R_1 bis R_6 ermittelt er unter der Voraussetzung, dass eine Drehung der Systeme $C(R_1 R_2 R_3)$ und $C(R_4 R_5 R_6)$ um die beide Kohlenstoffatome verbindende Gerade in einem in Bezug auf diese beiden Systeme entgegengesetzten Sinn stattfinden kann. Als wesentlich verschiedene, zur Erklärung einer Metamerie verwendbare Atomlagen betrachtet van 'tHoff nur solche, welche sich durch die angeführte Drehung nicht zur gegenseitigen Deckung bringen lassen.

Fig. 3.



2. Die vorstehenden Ausführungen, deren Einzelheiten besonders in der ersten Auflage von van 'tHoff's Brochüre entwickelt sind, sind vereinbar mit der Annahme, dass die Atome materielle Punkte seien. Die gegebenen Figuren werden vielleicht etwas weniger deutlich, der Sache nach aber nicht geändert, wenn man alle in denselben gezeichneten Kanten weglässt. Die Endpunkte der bleibenden (— in den Figuren punktirten —) Linien bezeichnen dann die Lage der Atome im Raum, die Verbindungslinien derselben die Richtung, in welcher die Kraft, welche die Atome mit einander vereinigt, wirkt; diese Richtung ist ausschliesslich abhängig von der Lage der Atome.

Der Annahme, dass die Atome Ausdehnung und Gestalt besitzen, steht nichts im Wege. Trotzdem hat man bisher bei der Betrachtung ihrer Wechselwirkung sich die von den verschiedenen Theilen des Atoms ausgehenden Wirkungen als in einem einzigen Punkt, sagen wir dem Schwerpunkt des Atoms vereinigt vorgestellt. Wenn ich in dieser Abhandlung von der Lage der Atome spreche, so meine ich damit stets die Lage ihrer Schwerpunkte. Ich glaube darin einem allgemeineren Gebrauch zu folgen, insofern als bei den bisher veröffentlichten Speculationen über die Lage der Atome im Raum die Gestalt und die einzelnen Theile derselben beinah immer[1]) ausser Betracht blieben.

[1]) Damit soll nicht behauptet werden, dass nicht gelegentlich einmal eine Hypothese über Gestalt oder Theile der Atome aufgestellt worden ist; man vergl. z. B. van 'tHoff »Ansichten über die organ. Chem. I, 2«, Wunderlich, »Configuration organischer Moleküle«, Würzburg 1886.

3. Die räumliche Lage der Atome in der Verbindung $C_2(R_1 R_2 R_3 R_4)$ stellt van 'tHoff entsprechend Fig. 4 dar.

Fig. 4.

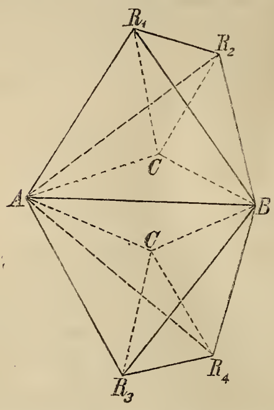
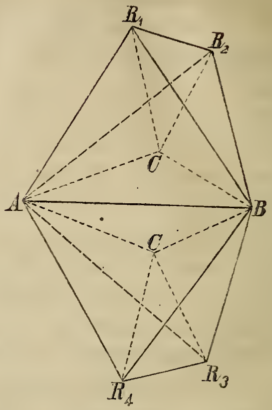


Fig. 5.



Er betrachtet es als ausgeschlossen, dass in einer solchen Molekel die Drehung der beiden Systeme $C(R_1 R_2)$ und $C(R_3 R_4)$ um eine beide Kohlenstoffatome verbindende Gerade in einem in Bezug auf diese beiden Systeme entgegengesetzten Sinn stattfinden könne, und dem entsprechend die Fig. 4 und 5 als Bilder metamerer, aber nicht identischer Verbindungen.

4. Diese letztere Auffassung lässt sich nicht mehr vereinigen mit der Annahme, dass die Atome materielle Punkte seien. Bleibt man bei dieser stehen, so wird man zunächst einmal die Lage von 6 Punkten

Fig. 6.

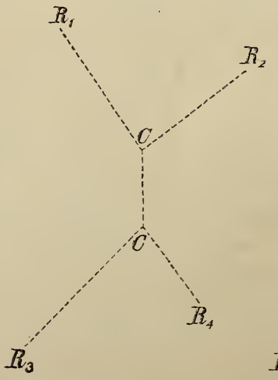
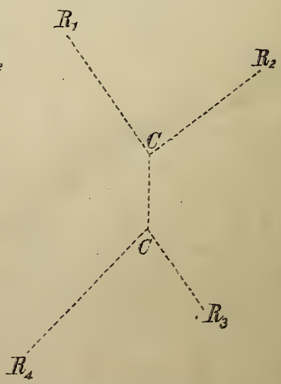


Fig. 7.



im Raum gewiss nicht in so umständlicher Weise zur Darstellung bringen, wie es in Fig. 4 geschieht, sondern in Fig. 6 das Bild der Verbindung $C_2(R_1 R_2 R_3 R_4)$ sehen.

Die Lage aller Atome im Raum ist bestimmt, wenn die Gestalt der Dreiecke $C(R_1 R_2)$ und $C(R_3 R_4)$ und die Lage derselben zu einander bestimmt ist. — Sodann ist nicht einzusehen, weshalb in diesem Fall eine Drehung der beiden Dreiecke im entgegengesetzten Sinn um die Linie CC nicht möglich sein soll, während sie doch für die durch Fig. 3 repräsentirte Verbindung $C_2(R_1 R_2 R_3 R_4 R_5 R_6)$ als möglich angenommen wurde. Giebt man die Möglichkeit einer solchen Drehung auch für $C_2(R_1 R_2 R_3 R_4)$ zu, so repräsentiren die Fig. 6 und 7 nicht mehr metamere Verbindungen, sondern eine und dieselbe in verschiedenen Phasen regelmässig wiederkehrende Bewegung.

5. Indem van 'tHoff die Verbindung $C_2(R_1 R_2 R_3 R_4)$ durch Fig. 4 wiedergiebt, bleibt er nicht stehen bei einer Darstellung der Lage der Atome im Raum; er geht darüber hinaus und stellt auch noch eine von der Lage der Atome unabhängige Lage der Affinitätseinheiten im Raum dar. Es ist nichts dagegen einzuwenden, wenn man in Fig. 1 die Linien CR_1, CR_2, CR_3, CR_4 als die Lage der Affinitätseinheiten bezeichnet; man giebt damit nur Richtungen, welche ohnehin schon durch die Lage der Atome im Raum bestimmt sind, einen besonderen Namen. In Fig. 4 dagegen ist die Richtung der Linien CA und CB nicht mehr gegeben durch die Lage der Atome, denn in A und B befinden sich keine Atome. Mit anderen Worten, in Fig. 4 besitzen die Affinitätseinheiten eine selbstständige Lage im Raum.

6. Diese Auffassung führt nach meiner Meinung nothwendig zu der Annahme, dass das mehrwerthige Atom sich überhaupt nicht als materieller Punkt betrachten lässt, dass vielmehr Theile desselben zu unterscheiden sind, von welchen die Wirkung auf andere Atome ausgeht.

Soll diese Hypothese zur Erklärung der Metamerie herangezogen werden, so tritt die Frage in den Vordergrund, was wir denn von diesen Theilen wissen und von der von ihnen ausgehenden Wirkung. Die Beantwortung dieser Frage gehört an den Eingang der Lehre vom Werthe und von der Atomverkettung; nicht nach, sondern vor der Frage nach der Lage der Atome im Raum ist dann die Frage nach der Lage der Affinitätseinheiten im Raume zu betrachten, vor allem eine Definition der Affinitätseinheit zu geben. Naturgemäss wird dabei zuerst Rücksicht zu nehmen sein auf Verbindungen von einfachster Zusammensetzung, wie z. B. H_2O, O_2, NH_3, N_2, NO, CH_4, CNH u. s. w.

Zweck dieser Zeilen ist, van 't Hoff und Wislicenus zu veranlassen, sich eingehender über die in Rede stehende Frage zu äussern. Eine Erörterung derselben wird auch mehr Klarheit in die für die Beurtheilung der Metamerie bei ungesättigten Verbindungen

höchst wichtige, theils bejahte, theils verneinte Frage bringen, ob einer Verbindung $C_2(R)_4$ nur die aufgelöstere Formel $\begin{matrix} C(R)_2 \\ | \\ C(R)_2 \end{matrix}$ oder auch die Formel $\begin{matrix} C(R)_3 \\ | \\ C(R)_1 \end{matrix}$ zukommen kann.

Wislicenus[1]) führt als Argument gegen letztere Möglichkeit u. a. den Umstand an, dass die entsprechenden Formeln der Fumarsäure $\left(\begin{matrix} CH.CO_2H \\ | \\ CH.CO_2H \end{matrix}\right)$ und Maleïnsäure $\left(\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ C.CO_2H \end{matrix}\right)$ nicht erklären, warum bei Oxydation mit Permanganat erstere Traubensäure, letztere inactive Weinsäure liefert. Vielleicht erklärt sich gerade diese Thatsache sehr einfach, wenn eine vorzunehmende experimentelle Prüfung es als zulässig ergiebt, der inactiven Weinsäure die Formel $\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ C(OH)_2.CO_2H \end{matrix}$ beizulegen, welche im Einklang ist mit der Inactivität der Verbindung und dieselbe in nächste Beziehung zur Isobibrombernsteinsäure $\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CBr_2.CO_2H \end{matrix}$ und zur Brenztraubensäure bringt.

Königsberg i. Pr., den 7. December 1887.

---

676. A. G. Ekstrand und C. J. Johanson: Zur Kenntniss der Kohlehydrate.

(Eingegangen am 11. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obwohl die Klasse der Kohlehydrate so ziemlich durchforscht zu sein scheint, finden sich doch dann und wann hierher gehörige Stoffe, die in ihren Eigenschaften mehr oder weniger von den in der Literatur beschriebenen abweichen. So hat Wallach[2]) im vorigen Jahre aus den Wurzelknollen des Iris Pseudocorus ein Kohlehydrat erhalten, das sich zwar in manchen Stücken dem Inulin anschliesst, in anderen aber davon verschieden ist, und dem er deswegen einen besonderen Namen, Irisin, gegeben hat.

---

[1]) A. a. O., 4.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 234, 364.

Bei der Untersuchung der Reservestoffe verschiedener Pflanzen sind auch wir auf inulinartige Kohlehydrate gestossen, die in chemischer Beziehung dem Irisin ziemlich nahe stehen und daher kurz Erwähnung finden mögen.

Kohlehydrat aus Phleum pratense.

Der Halm des Phleums ist unten zu einem Knollen erweitert, der im Herbste bedeutend anschwillt, indem er mit der concentrirten Lösung eines inulinartigen Kohlehydrates gefüllt wird.

Für unsere Versuche wurden die Knollen im Monat October gesammelt, und die Abscheidung des Kohlehydrates geschah in folgender Weise. Die zerschnittenen Knollen wurden, um die Membranen besser zu zerreissen, mit Glaspulver gerieben und der Brei mit Wasser übergossen; nach einigen Tagen wurde die Masse colirt und ausgepresst und die Lösung mit Bleiessig versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand; das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff übersättigt und im Filtrate vom Schwefelblei der Schwefelwasserstoff durch Kohlendioxyd thunlichst entfernt. Die jetzt erhaltene, nöthigenfalls filtrirte wasserhelle Lösung gab, mit viel Alkohol versetzt, ein weisses, Stärke ähnliches Pulver, das noch mit Alkohol gewaschen wurde.

Während der genannten Operationen wurde jedes Erwärmen der Lösungen vermieden, um nicht der Verzuckerung einen Vorschub zu leisten, zumal die saure Reaction durch Zusatz des Bleiessigs nicht vollständig aufgehoben war.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab:

	Gefunden	Ber. für $6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$
C	43.40	43.63 pCt.
H	6.47	6.28 »

Nach der Analyse war also das bei 100° getrocknete Kohlehydrat nicht ganz wasserfrei, sondern hatte die von Kiliani[1]) für das Inulin und von Wallach[2]) für das Irisin unter denselben Umständen gefundene Zusammensetzung. Der Aschengehalt des mit Alkohol ausgefällten Pulvers war sehr gering und ohne Belang für die Analyse. Das Kohlehydrat löste sich in Kalilauge; Barytwasser dagegen rief in der wässrigen Lösung einen Niederschlag hervor, der im Ueberschuss des Kohlehydrats löslich war.

Beim Erhitzen im Capillarrohr blieb das bei 100° getrocknete Kohlehydrat ganz unverändert bis auf 215°, wo es unter Aufblähen schmolz.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 205, 145.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 234, 364.

Das Inulin schmilzt schon bei 160° und das Irisin, das wir zum Vergleich aus den Wurzelknollen des Iris Pseudocorus darstellten, fing schon unter 160° an zu schmelzen.

Um die Löslichkeit der genannten Kohlehydrate in Wasser wenigstens vergleichsweise zu erfahren, wurden genau gewogene Mengen derselben mit dem zwanzigfachen Gewicht Wasser zwei Tage unter zeitweisem Umschütteln stehen gelassen. Beim Abdampfen abgewogener Mengen der filtrirten Lösungen und Wägen der bei 100° getrockneten Rückstände stellte sich jetzt heraus, dass 100 Theile der Lösungen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur 3.26 Theile des Kohlehydrates aus Phleum, 3.29 Theile Irisin und 0.96 Theile Inulin aufgenommen hatten. Die Löslichkeit ist also fast dieselbe wie für das Irisin. Zu warmem Wasser verhalten sie sich dagegen ganz verschieden, indem das Irisin schon in lauwarmem Wasser sich vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auflöst, während das Kohlehydrat aus Phleum auch nach längerer Zeit theilweise ungelöst ist. Es braucht sogar starkes Erhitzen, um vollständiges Lösen herbeizuführen.

Das Kohlehydrat wird nicht von Jod gebläut; in concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst es sich sehr leicht auch bei gewöhnlicher Temperatur, und diese Lösung wird beim Erhitzen geschwärzt. Für die Bestimmung der optischen Activität des Kohlehydrates wurde eine 5 procentige Lösung bereitet und zum Vergleich eine ebensolche von Inulin und Irisin, und die Lösungen im Wild'schen Polaristrobometer bei Natriumlicht beobachtet. Die Länge der Flüssigkeitssäule war in allen Fällen dieselbe, nämlich 300 mm $t = 17^0$.

1. Kohlehydrat aus Phleum $\alpha = - 7^0 22'$, spec. Gewicht = 1.019.
$$[\alpha]_D = - 48.12^0.$$
2. Inulin $\alpha = - 5^0 17'$.
$$[\alpha]_D = - 34.53^0.$$
3. Irisin $\alpha = - 8^0$.
$$[\alpha]_D = - 52.34^0.$$

Das gefundene Drehungsvermögen für das Inulin stimmt ziemlich gut mit den von Kiliani und Anderen[1]) angegebenen Zahlen, die zwischen $[\alpha]_D = -34^0$ und $[\alpha]_D = -38^0$ schwanken; und was das Drehungsvermögen für das Irisin betrifft, hat Wallach[2]) Zahlen angegeben, die um $[\alpha]_D = -51^0$ liegen, nämlich -51.54^0, -51.15^0, -51.55^0, -49.90^0.

Die Fehling'sche Lösung wird von dem Kohlehydrat auch bei längerem Kochen nicht reducirt; dagegen wird ammoniakalische Silberlösung beim Erhitzen geschwärzt. Verdünnte Säuren verwandeln

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 205, 145.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 234, 364.

das Kohlehydrat in Lävulose. Der Verzuckerungsversuch wurde so ausgeführt, dass eine fünfprocentige Lösung, mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade 5 Stunden erhitzt wurde. Nach dieser Zeit war die Lösung braungefärbt und roch deutlich nach Caramel. Die freie Säure wurde nun mit Baryumcarbonat entfernt und das Filtrat im Wild'schen Apparate untersucht.

α — -8^0, $l = 300$ mm, spec. Gewicht 1.014, $t = 13^0$.

Der Gehalt an invertirtem Zucker wurde mit der Fehling'schen Lösung bestimmt, und es ergab sich, dass 100 ccm 3.1 g Zucker hielten; hieraus berechnet sich $[\alpha]_D = -84.83^0$. Kiliani (l. c.) erhielt bei Invertiren des Inulins eine Zuckerlösung für welche $[\alpha]_D$ zwischen -92.49^0 und 93.7^0 schwankte.

Die Zuckerlösung gab beim Erwärmen mit Natriumacetat und chlorwasserstoffsaurem Phenylhydrazin einen reichlichen Niederschlag von gelben Nädelchen, das von E. Fischer[1]) zuerst dargestellte Phenylglukosazon. Die Ausbeute an dem Kohlehydrat aus Phleum ist sehr gross. Bei unseren Versuchen erhielten wir sogar über 10 pCt. an lufttrocknem Kohlehydrat vom Gewichte der rohen Knollen.

Bei der mikroskopischen Untersuchung der Phleumknollen hat sich folgendes ergeben. Wenn frische Theile mit Weingeist versetzt werden, kommen, wahrscheinlich in Folge des zu concentrirten Zustandes des Zellsaftes, deutliche Sphärokrystalle selten zum Vorschein; in Theilen aber, wo die Lösung weniger concentrirt ist, treten bei längerem Aufbewahren in Weingeist Sphärokrystalle hervor, die zuweilen, besonders am Rande, concentrisch gestreift sind. Bei Zusatz von Wasser löst sich ein Theil der Krystalle sehr leicht, aber die Hauptmasse bleibt doch ungelöst und besteht aus Halbkugeln, die durch radiäre Streifen ausgezeichnet sind und beim Einlegen in Glycerin ihr Aussehen beibehalten. Beide Arten von Sphärokrystallen, sowohl die concentrisch wie die strahlig gestreiften sind doppelbrechend.

Aus dem Obigen geht nun hervor, dass das in den Phleumknollen enthaltene Kohlehydrat durch die Neigung doppelbrechende Sphärokrystalle zu bilden dem Inulin, durch sein Drehungsvermögen und Löslichkeit in kaltem Wasser dem Irisin gleicht. Es unterscheidet sich von dem letzteren durch seine bedeutend geringere Löslichkeit in warmem Wasser und seinen hohen und scharfen Schmelzpunkt. Ueberdies giebt Wallach (l. c.) an, aus dem Irisin keine doppelbrechenden Krystalle erhalten zu haben.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 579.

Kohlehydrat aus Baldingera arundinacea.

Die Rhizomen der genannten Pflanze wurden in derselben Weise wie die Knollen des Phleums behandelt, und beim Versetzen der entbleiten, von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreiten Lösung mit einer hinreichenden Menge Alkohol fiel ein weisses zartes Pulver aus, das gesuchte Kohlehydrat. Beim Uebergiessen des getrockneten Pulvers mit kaltem Wasser löste sich ein Theil desselben ziemlich leicht, während der Rückstand schwer löslich zu sein schien. Die erhaltene Lösung war jedoch zu kleisterartig, um in gewöhnlicher Weise filtrirt werden zu können, es war daher nöthig dieselbe zu centrifugiren, was eine Trennung des Gelösten und Ungelösten herbeiführte; die Lösung war jedoch fortwährend stark opalisirend. Um die Kohlehydrate abzuscheiden und zu reinigen wurde jeder Theil mit Alkohol behandelt.

Die löslichere Verbindung gab bei 100° getrocknet:

	Gefunden	Ber. für $6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$.
C	43.63	43.63 pCt.
H	6.46	6.28 »

Das Kohlehydrat hatte also dieselbe Zusammensetzung, wie das aus Phleum erhaltene. Es verhielt sich auch in derselben Weise zu Kalilauge, Barytwasser, Jod und Chlorwasserstoffsäure.

Beim Erhitzen im Capillarrohre blieb das bei 100° getrocknete Kohlehydrat unverändert, bis es bei 205° unter Zersetzung und Aufblähen schmolz.

Die Löslichkeit in Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur wurde genau in derselben Weise wie für das Phleumkohlehydrat bestimmt, und es ergab sich, dass 100 Theile der Lösung 2.96 g des Kohlehydrates enthielten.

Beim Erwärmen mit Wasser verhielt es sich wie das aus Phleum.

Für die Bestimmung des Drehungsvermögens wurde eine fünfprocentige Lösung angewandt.

$\alpha = -7^0.29'$, $l = 300$ mm, spec. Gewicht 1.019. $[\alpha]_D = -48.91^0$.

Fehling's Lösung wird von dem Kohlehydrat auch nach längerem Kochen nicht reducirt, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Von verdünnten Säuren wird es zu Lävulose invertirt; die Verzuckerung wurde wie oben angegeben ausgeführt, und auch hier trat ein wenn auch schwächerer Geruch nach Caramel hervor. Das Filtrat vom Baryumniederschlage gab im Wild'schen Apparat:

$\alpha = -8^0$, $l = 300$ mm, spec. Gewicht 1.014.

Die Gesammtmenge an Zucker wurde mit Fehling's Lösung zu 3.36 g per 100 ccm gefunden, also $[\alpha]_D = -82.53^0$.

Mit Natriumacetat und chlorwasserstoffsaurem Phenylhydrazin erwärmt, gab die Lösung bald einen reichlichen Niederschlag von Phenylglukosazon.

Das schwerer lösliche Kohlehydrat aus Baldingera löste sich in heissem Wasser zu einer stark opalisirenden Flüssigkeit. Eine fünfprozentige Lösung gab $\alpha = -5^{0}\ 1'$, $l = 200$ mm, spec. Gewicht 1.019. $[\alpha]_D = -49.27^{0}$.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmolz es unter Zersetzung und Aufblähen bei 208^{0}.

Die Löslichkeit in Wasser von Zimmertemperatur wurde genau so wie bei den anderen Kohlehydraten bestimmt mit dem Resultate, dass 100 Theile der Lösung 1.79 g bei 100^{0} getrocknetes Kohlehydrat enthielten. Natürlich ist bei unseren Versuchen die Trennung der beiden Baldingera-Verbindungen keineswegs vollständig gewesen, es scheint sich jedoch zu bestätigen, dass zwei Kohlehydrate von fast derselben optischen Activität darin vorkommen.

Die Gesammtausbeute an Kohlehydraten aus den Baldingerawurzeln war gegen 5 pCt. des Rohmateriales. Auch in den Rhizomen anderer Gramineen, wie z. B. Calamagnostis Agrostis, Teisetum, Hierochloa scheint dasselbe Kohlehydrat vorzukommen.

Von der mikroskopischen Untersuchung mag Folgendes bemerkt werden: Durch Versetzen frischer Theile der Rhizomen mit Weingeist wird das Kohlehydrat in regelmässigen, halbkugeligen, stark lichtbrechenden Sphärokrystallen erhalten, die in ihrem Aussehen von den aus inulinhaltigen Pflanzentheilen erhaltenen verschieden sind; sie zeigen nämlich nicht radiäre Streifen und sind dafür mit schmalen concentrischen, abwechselnd helleren und dunkleren Ringen versehen, deren Breite kaum 0.001 mm übersteigt. Die Sphärokrystalle werden zuweilen sehr gross und erfüllen den ganzen Zellraum, wobei jedoch benachbarte Zellen verschiedene Krystalle enthalten. Im Polarisationsmikroskope zeigen sie ein scharf hervortretendes weisses Kreuz oder Halbkreuz im dunklen Felde des Apparates und sind daher deutlich doppelbrechend. In Glycerin behalten sie ihr Aussehen auch längere Zeit bei.

Aus der obigen Beschreibung geht nun unzweideutig hervor, dass zwischen den Kohlehydraten in Phleum und Baldingera weder in chemischer noch in optischer Beziehung ein nennenswerther Unterschied existirt; wir schlagen daher vor, beide mit dem Namen Graminin zu bezeichen, bemerken aber ausdrücklich, dass das Graminin dem Irisin nahe verwandt ist und dass wenigstens in der Baldingera auch eine schwerlöslichere Modification des Graminins enthalten ist. Ausserdem sind die Kohlehydrate der beiden Pflanzen, was die Form

und das Aussehen der Körner und Sphärokrystalle betrifft, etwas verschieden, was auch bei der gewöhnlichen Stärke je nach deren Abstammung der Fall ist.

Kohlehydrat aus Dracaena australis.

Die Wurzelknollen dieser Pflanze wurden gerieben und der Brei mit 30 procentigem Weingeist wohl durchgefeuchtet. Nach 24 Stunden wurde die Masse gepresst und das saure Filtrat mit Bleiessig neutralisirt, wobei ein sehr voluminöser Niederschlag entstand; aus der colirten Flüssigkeit wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und das mit Kohlendioxyd entschwefelte Filtrat mit starkem Alkohol versetzt. Dabei schied sich ein klebriger Körper aus, und um diesen womöglich körnig und daher mehr handlich zu bekommen, wurde er in wenig 46 procentigem Weingeist gelöst und die Lösung portionenweise in einen grossen Ueberschuss an absolutem Alkohol eingegossen. Der Niederschlag bildete jetzt zähe Massen, die allmählich pulverförmig und hart wurden. Beim Trocknen schäumte die Masse stark und konnte nachher zu einem feinen weissen Pulver zerrieben werden. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers gab:

	Gefunden	Ber. für $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$.
C	43.82	43.63 pCt.
H	6.62	6.27 »

Die Verbindung hatte also dieselbe Zusammensetzung wie das Inulin.

Barytwasser giebt damit einen Niederschlag, der im Ueberschuss des Kohlehydrates löslich ist.

Beim Erhitzen im Capillarrohre fängt es schon bei 120° an zu schmelzen, wird aber erst über 200° braungefärbt und zersetzt sich dann unter starkem Aufblähen. Die Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen nicht reducirt, wohl aber ammoniakalische Silberlösung.

Weil die Verbindung sehr an das von Müller[1]) und Reidemeister[2]) untersuchte Triticin erinnert, haben wir auch zum Vergleich dieses Kohlehydrat aus den Rhizomen des Triticum repens dargestellt und verfuhren dabei genau so, wie oben für Dracaena angegeben. Das erhaltene Triticin war auch dem aus Dracaena gewonnenen Kohlehydrat ganz ähnlich.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Triticins gab:

	Gefunden	Ber. für $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$
C	43.30	43.63 pCt.
H	6.61	6.28 »

---

[1]) Jahresbericht der Chemie 1873, 832.

[2]) Beilstein's Handbuch.

Die Zusammensetzung des Triticins wird zwar in Beilstein's Handbuch zu $C_{12}H_{22}O_{11}$ angegeben, aber es scheint nach der Analyse richtiger, ihm die Formel des Inulins beizulegen.

Das Drehungsvermögen wurde in fünfprocentiger Lösung bestimmt:

Kohlehydrat aus Dracaena: $\alpha = -5^{0}\ 35'$,

$l = 300$ mm, spec. Gewicht 1.016, $[\alpha]_D = -36.61^{0}$.

Triticin: $\alpha = -6^{0}\ 16'$, $[\alpha]_D = -41.07^{0}$.

Der gefundene Werth für Triticin stimmt ziemlich mit dem von Reidemeister (l. c.) angegebenen: -43.6^{0} überein.

Von verdünnten Säuren wird das Kohlehydrat aus Dracaena leicht verzuckert und geht dabei in Lävulose über.

Die Verzuckerung wurde, wie oben für das Phleumkohlehydrat angegeben, bewerkstelligt. Die erhaltene Zuckerlösung gab:

$\alpha = -7.31^{0}$, $l = 300$ mm, spec. Gewicht $= 1.013$.

Der gesammte Invertzucker wurde mit Fehling's Lösung bestimmt, und waren 2.98 g in 100 ccm enthalten; also:

$$[\alpha]_D = -82.78^{0}.$$

Die Zuckerlösung gab mit Natriumacetat und chlorwasserstoffsaurem Phenylhydrazin einen reichlichen Niederschlag von Phenylglukosazon.

Auch Triticin giebt beim Invertiren Lävulose.

Keins der Kohlehydrate wird von Jod gebläut. Beim Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure geben beide braungefärbte Lösungen, die auf Zusatz von Wasser einen schwarzen Niederschlag abscheiden.

Die Ausbeute an Kohlehydrat, sowohl aus Triticum wie aus Dracaena, war ziemlich gross.

Der eigentliche bisher gefundene Unterschied der beiden Kohlehydrate besteht nur in dem etwas grösseren Drehungsvermögen des Triticins, und sie müssen daher, wenn nicht als identisch, wenigstens als sehr nahe verwandt angesprochen werden.

Upsala. Universitätslaboratorium im December 1887.

677. Th. Peters: Ueber die Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf alkylisirte Acetessigsäurealkylester und den Einfluss von Alkoholen auf die Carboxyl-Alkylgruppen der Acetessigester.

(Eingegangen am 13. December.)

Nach den von Brandes[1]) veröffentlichten Angaben soll die Einwirkung von concentrirtem wässrigen Ammoniak auf Aethylacetessigsäuremethylester in der Weise erfolgen, dass zwei Producte entstehen, nämlich ein in Wasser unlösliches Oel durch Austritt von einem Molekül Wasser und eine in Wasser leicht lösliche krystallinische Substanz von 83° Schmelzpunkt durch Austritt von einem Molekül Aethylalkohol aus je einem Molekül des Esters und einem Molekül Ammoniak im Sinne folgender Gleichungen:

$$C_7H_{12}O_3 + NH_3 = H_2O + C_7H_{13}O_2N,$$
$$C_7H_{12}O_3 + NH_3 = C_2H_5 . OH + C_5H_9O_2N.$$

Nimmt man die Constitution des Acetessigesters als durch die den bisher bekannten Verhältnissen am meisten entsprechende Formel: $CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$ ausgedrückt an, so würde dem Aethylacetessigsäuremethylester die Formel $CH_3 . CO . CH(C_2H_5) . COOCH_3$ zukommen und demnach das durch Austritt von einem Molekül Wasser aus diesem Ester bei der oben angegebenen Reaction entstandene Product als ein dem Paramidoacetessigester $CH_3 . \underset{NH_2}{C} : CH . COOC_2H_5$ gleich constituirter, nur um ein CH_2 reicherer Amidoester $CH_3 . \underset{NH_2}{C} : C(C_2H_5) . COOCH_3$ aufzufassen sein, während die Entstehung des anderen, bei 83° schmelzenden Productes aus dieser Formel nicht ersichtlich ist, vielmehr dieselbe unter Austritt von einem Molekül Methylalkohol die Bildung des Amides der Aethylacetessigsäure erwarten lässt. Dagegen würde bei Annahme der auf Grund eines gewissen Thatsachenmaterials für den Acetessigester allerdings nicht absolut von der Hand zu weisenden, durch die Form $CH_3 . C(OH) : CH . COOC_2H_5$ repräsentirten Zusammensetzung der Aethylacetessigsäuremethylester nach der Anschauung Geuther's als die Verbindung: $CH_3 . C(OC_2H_5) : CH . COOCH_3$ eventuell aufgefasst werden können und würde eine solche Constitutionsformel nicht nur die Bildung eines durch den Austritt von einem Molekül Aethylalkohol entstehenden Productes erklärbar machen, sondern auch ihrerseits dadurch eine grosse Stütze finden.

---

[1]) Jen. Zeitschrift 3, 35. Zeitschrift für Chemie 1866, 457.

Um diese für die Constitution des Acetessigesters äusserst wichtige Frage zu entscheiden, betraute mich Hr. Prof. Dr. Wislicenus mit der Untersuchung der Ammoniakeinwirkungsproducte der an dem Methankohlenstoffatom[1]) alkylisirten Acetessigester, demgemäss zunächst mit einer Controlle der Brandes'schen Angaben zu beginnen war.

Bei dem erstmaligen Versuche der Darstellung von Aethylacetessigsäuremethylester durch Einwirkung von Jodäthyl auf aus Natriumäthylat und Acetessigsäuremethylester voraussichtlich zu erhaltenden Natriumacetessigsäuremethylester wurde in äthylalkoholischer Lösung operirt und dabei ein bei 192—194° (uncorr.) siedendes Product erhalten, welches nach Siedepunkt und Elementaranalyse als Aethylacetessigsäureäthylester[2]) erkannt wurde:

	Ber. für $C_8H_{14}O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	60.76	60.42	60.65 pCt.
H	8.86	8.98	8.92 »

Wendet man anstatt des Aethylalkohols Benzol an, wobei indess die Umsetzung infolge der Unlöslichkeit des Natracetessigsäuremethylesters in Benzol nur sehr langsam, unvollständig und unter theilweiser Zersetzung vor sich geht, oder operirt man in einer methylalkoholischen Lösung, so destillirt die Hauptmenge der erhaltenen Flüssigkeit bei 180—184° (uncorr.) über und zeigt bei der Analyse auf den Aethylacetessigsäuremethylester passende Werthe.

	Ber. für $C_7H_{12}O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	58.33	58.59	58.61 pCt.
H	8.33	8.85	8.78 »

Lässt man auf diesen Ester in der von Brandes beschriebenen Weise concentrirtes wässriges Ammoniak (auf 1 Volumen Ester 3 bis 4 Volumina Ammoniakliquor) unter häufigem Umschütteln mehrere Tage lang einwirken, so verringert sich allmählich die nach jedesmaligem Umschütteln am Boden sich wieder ansammelnde ölige Schicht mehr und mehr, bis sie schliesslich, auf circa ein Drittel des ursprünglichen Volumens reducirt, keine Abnahme mehr bemerken lässt. In der Kältemischung konnte dieses Oel bisher noch nicht zum Erstarren gebracht werden. Es kommt demselben voraussichtlich die ihm auch

[1]) Den Acetessigester als $CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$ aufgefasst.

[2]) Auf die bei Benutzung des Aethylalkohols als Lösungsmittel hierbei stattfindende Verdrängung der Methylgruppe des Acetessigsäuremethylesters durch die Aethylgruppe wurde in der vor kurzem publicirten, einen ähnlichen Gegenstand behandelnden Abhandlung von Conrad und Epstein gleichfalls ausdrücklich hingewiesen: Diese Berichte XX, 3057.

bereits von Brandes zugeschriebene Formel $C_7H_{13}O_2N$ zu und ist es demnach die von Conrad und Epstein[1]) jüngst durch Einleiten von Ammoniakgas in Aethylacetessigsäuremethylester erhaltene, bei 37⁰ schmelzende Amidoverbindung genannten Esters.

Die über der öligen Schicht befindliche klare, wässrig ammoniakalische Flüssigkeit wurde von dem Oele abgegossen, durch Stehenlassen über Schwefelsäure vom Ammoniak befreit und hierauf auf dem Wasserbade eingedampft, wobei eine braungefärbte, ölige Schmiere hinterblieb, welche beim Abkühlen im Exsiccator zu einer braunen, krystallinischen, nach Acetamid riechenden Masse erstarrte und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem absoluten Aether in glänzend weissen, völlig geruchlosen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 96⁰ erhalten wurde, welche sich in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Sublimirbarkeit und Analyse als mit dem aus dem Aethylacetessigsäureäthylester von Geuther[2]) zuerst erhaltenen Amid der Aethylacetessigsäure (s. weiter unten) identisch erwiesen:

Berechnet für $CH_3.CO.CH.(C_2H_5).CONH_2 = C_6H_{11}O_2N$		Gefunden I.	II.	III.	
C	55.81	55.78	55.58	—	pCt.
H	8.53	8.85	8.63	—	»
N	10.85	—	—	11.20	»

Das Brandes'sche Amid, $C_5H_9O_2N$, würde dagegen erfordern: Kohlenstoff 52.17, Wasserstoff 7.83 und Stickstoff 12.17 pCt.

Hieraus ergiebt sich, dass die von Brandes gemachten Angaben sich als den thatsächlichen Verhältnissen nicht entsprechend erweisen, dass vielmehr die gemäss der oben zuerst angeführten Constitutionsformel des Acetessigesters zu erwartende Verbindung $C_6H_{11}O_2N$ sich bildet.

In jüngster Zeit nun ist, wie bereits oben erwähnt wurde, von Conrad und Epstein der Aethylacetessigsäuremethylester der Einwirkung von Ammoniakgas unterworfen worden und dabei nur die Bildung eines einzigen Productes bemerkt worden, nämlich des bereits von Brandes, wenn auch nur in flüssiger Form erhaltenen Amidoäthylacetessigsäuremethylesters, nicht aber diejenige eines Säureamides. Dass aber Conrad und Epstein daraus den Schluss ziehen, die Angaben von Brandes seien falsch und die von ihm als bei 83⁰ schmelzend bezeichnete Verbindung sei nichts weiter gewesen als Amidoacetessigsäuremethylester, ist nicht zulässig. Denn nicht nur, dass jedenfalls bei einem genauen Vergleich zwischen der von Brandes beschriebenen krystallinischen Verbindung und dem Amidoacetessig-

[1]) Diese Berichte XX, 3054.

[2]) Jahresbericht für Chemie 1863, 323.

säuremethylester, die allerdings beide einen ziemlich übereinstimmenden Schmelzpunkt zeigen, erhebliche Verschiedenheiten sich zu erkennen gegeben haben würden, so ist vor allem der Umstand maassgebend, dass Conrad und Epstein mit gasförmigem Ammoniak operirten, Brandes dagegen mit concentrirtem wässerigen Ammoniak gearbeitet hat, und somit zunächst die Möglichkeit gegeben war, dass der Grund der abweichenden Resultate von Brandes einerseits und von Conrad und Epstein andererseits in dem verschiedenen Verhalten von Ammoniakgas und Ammoniakliquor gegen alkylisirte Acetessigester liege. In der That scheint dies auch allgemein der Fall zu sein, indem gasförmiges Ammoniak ausschliesslich oder wenigstens beinahe ausschliesslich den Amidoester erzeugt, soweit dies aus den Abhandlungen von Collie[1]) und von Conrad und Epstein hervorgeht, in welchen von der beobachteten Bildung eines zweiten Amides nirgends die Rede ist. Concentrirtes wässeriges Ammoniak dagegen giebt, zur Volumenmenge des Esters im Verhältniss 3:1 oder 4:1 angewendet, wie aus den im Folgenden skizzirten Beobachtungen bis jetzt hervorgeht, zwei Producte, ein Säureamid und einen Amidoester. Bei einem bedeutenden Ueberschusse von concentrirtem wässerigen Ammoniak gegenüber dem Ester dagegen scheint nach den Erfahrungen, die Duisberg[2]) beim Acetessigester gemacht hat, fast ausschliesslich die Bildung von Säureamid zu erwarten zu sein. Der Grund der von den wirklich obwaltenden Verhältnissen abweichenden Beobachtungen von Brandes dürfte jedenfalls daran liegen, dass es ihm nicht gelang, durch Abpressen zwischen Fliesspapier, wie er angiebt, das Amid von der anhaftenden braunen Schmiere völlig zu befreien. Schon geringe Beimengungen derselben sind im Stande, den Schmelzpunkt des Amides bedeutend herabzudrücken.

Der aus dem Acetessigsäuremethylester erhaltene Aethylacetessigsäureäthylester (s. oben) lieferte bei Behandlung mit concentrirtem wässerigem Ammoniak die beiden Geuther'schen Amide[3]), von denen das in Wasser leicht lösliche Product das Amid der Aethylacetessigsäure darstellt, welches identisch ist mit dem oben beschriebenen, aus dem Aethylacetessigsäuremethylester erhaltenen Amid (Geuther giebt als Schmelzpunkt 90° an, ich finde ihn, wie angegeben, einige Grade höher).

Der Methylacetessigsäureäthylester, $CH_3.CO.CH(CH_3).COOC_2H_5$, gab bei analoger Behandlung gleichfalls zwei Producte. Einmal den von Conrad und Epstein in der mehrmals citirten Ab-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 226, 294.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 213, 171.
[3]) Jahresbericht für Chemie 1863, 323.

handlung bereits beschriebenen Amidomethylacetessigsäureäthylester $CH_3 . C(NH_2) : C(CH_3) . COOC_2H_5$, welcher bei 53° schmilzt, gewürzartig riecht, im Vacuum destillirbar ist, im Uebrigen dem Geuther-schen Amid vom Schmelzpunkt 60° sehr ähnelt und bei der Analyse eine der berechneten entsprechende procentische Zusammensetzung ergab:

Ber. für $C_7H_{13}O_2N$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	58.74	58.52	—	pCt.
H	9.09	9.12	—	»
N	9.79	—	10.07	» ,

andererseits das Amid der Methylacetessigsäure, $CH_3 . CO . CH(CH_3) . CONH_2 = C_5H_9O_2N$, in Form von weissen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 73°, die, der Analyse unterworfen, folgende Werthe lieferten:

Ber. für $C_5H_9O_2N$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	52.17	52.12	52.07	—	pCt.
H	7.82	7.82	7.86	—	»
N	12.17	—	—	11.91	»

In gleicher Weise wurde aus dem Isoamylacetessigsäureäthylester[1]), $CH_3 . CO . CH(C_5H_{11}) . COOC_2H_5$, ein in der Kältemischung erstarrendes Oel (Amidoester?) und ein bei 127—128° (uncorr.) schmelzendes Product (Säureamid?) erhalten, mit deren Untersuchung ich gegenwärtig noch beschäftigt bin, und aus dem Isobutylacetessigester ein bisher noch nicht zur Erstarrung gebrachtes Oel (in Wasser unlöslich) und bei 85° schmelzende Krystallnadeln (in Wasser löslich).

Das bisher in zu geringer Menge zur Verfügung stehende Material lässt genauere Angaben darüber mitzutheilen noch nicht zu, doch erhellt wenigstens soviel, dass, während nach der Brandes'schen Annahme aus dem Methyl-, Isobutyl- und Isoamylacetessigsäureäthylester unter Austritt von bezw. Methyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol identische Producte hätten entstehen müssen, schon die Schmelzpunkte (73°, 85°, 127°) der als Säureamide anzusprechenden Verbindungen darauf hinweisen, dass verschiedene Körper vorliegen, also die Brandes'sche Reaction nicht eintrat.

[1]) Dieser Ester, soviel mir bekannt, noch nicht beschrieben, wurde bei der Einwirkung von Isoamyljodid auf Natracetessigester in äthylalkoholischer Lösung als eine bei 227—228° (uncorr.) siedende Flüssigkeit erhalten. Die Analysen ergaben:

Ber. für $C_{11}H_{20}O_3$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	66.00	65.85	65.72	pCt.
H	10.00	10.01	9.97	»

Der Diäthylacetessigsäureäthylester erwies sich der Einwirkung von Ammoniak, wie Conrad und Epstein gleichfalls angeben, bisher zwar unzugänglich[1]), doch dürfte es durchaus noch nicht ausgeschlossen sein, dass ein Säureamid aus demselben nicht zu erhalten wäre.

Die bei der erstmaligen Darstellung von Aethylacetessigsäuremethylester in äthylalkoholischer Lösung gemachte Beobachtung der Verdrängung der Methylgruppe des Esters durch die Aethylgruppe wurde für mich Veranlassung, die dabei in Betracht kommenden Verhältnisse näher zu untersuchen. Es schien mir besonders nach den Beobachtungen von Friedel und Crafts[2]) wahrscheinlich, dass aus Acetessigester durch Erhitzen mit einem grossen Ueberschusse von Isobutylalkohol oder Isoamylalkohol der Acetessigsäure-isobutylester und Isoamylester erhalten werden könne. Als ich eben im Begriff war, die diesbezüglichen Versuche anzustellen, erschien der über die Wechselwirkung zwischen Alkoholen und Säureestern insbesondere bei Gegenwart von Natriumalkylaten handelnde Bericht von Purdie[3]). Genannter Herr hatte nach persönlicher Anfrage des Hrn. Professor Wislicenus bei ihm — Hr. Purdie war zufällig in Leipzig anwesend — die Güte, da er nicht die Absicht habe, seine Untersuchungen auf die Acetessigester auszudehnen, mir dieses Gebiet zur weiteren Bearbeitung zu überlassen.

Es zeigte sich, dass sowohl bei längerem Stehenlassen von je 30 g Acetessigester mit 150 g Methylalkohol und 150 g Isobutylalkohol und je 0.5 g Natrium eine fast vollständige Umwandlung des Acetessigsäureäthylesters in den entsprechenden Methyl- und Isobutylester vor sich gegangen war, als dass auch in kürzerer Zeit beim Erhitzen auf dem Wasserbade die Ueberführung des Acetessigsäureäthylesters in den Isobutylester und den Isoamylester in analoger Weise sich vollziehen liess. Letztere beiden Ester können auch ohne Natrium durch Erhitzen auf dem Oelbade mit den betreffenden Alkoholen erhalten werden, ebenso der Aethylacetessigsäure-isoamylester aus dem Aethylacetessigsäure-äthylester.

Die Umwandlung des Acetessigesters und Aethylacetessigsäureäthylesters in die betreffenden Methylester gelingt indess ohne Gegenwart von Natrium nicht, bei dem Aethylacetessigsäurethylester, soweit bis jetzt hat festgestellt werden können, auch bei Gegenwart

---

[1]) Ich operirte dabei auch mit gasförmigem Ammoniak und beobachtete hierbei und insbesondere beim Erhitzen mit völlig wasserfreiem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 180° Bildung von carbaminsaurem Ammon.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 133, 207.

[3]) Diese Berichte XX, 1555.

von Natrium nur unvollständig[1]). Auf gleiche Weise ist auch der bisher noch nicht dargestellt gewesene Aethylacetessigsäure-isobutylester, $CH_3 . CO . CH(C_2H_5) . COOC_4H_9$, durch Erhitzen von Aethylacetessigsäureäthylester mit Isobutylalkohol und einer geringen Menge Natrium als eine bei 211—215° (uncorr.) siedende Flüssigkeit erhalten worden. Eine Analyse dieses Esters ergab folgende Procentzahlen:

Ber. für $C_{10}H_{18}O_3$		Gefunden
C	64.52	64.29 pCt.
H	9.68	9.62 »

Es ist diese Methode der Darstellung insbesondere der kohlenstoffreicheren Ester der Acetessigsäure und Aethylacetessigsäure gegenüber den bisher üblichen Methoden entschieden zu empfehlen. Allerdings ist zu bemerken, dass die Umwandlung keine ganz quantitative ist. Es ist das Reactionsproduct, auch wenn kein Natrium angewendet wurde, stets rothbraun gefärbt und hinterbleiben insbesondere bei der erstmaligen Destillation dicke dunkle Schmieren, auch erhält man fast immer etwas höher als der erhaltene Ester siedendes Product ohne constanten Siedepunkt.

Ich hoffe, in nicht zu ferner Zeit mit den bereits vorliegenden analytischen Belegen noch einige ausführlichere Mittheilungen hierüber geben zu können.

Betreffs der Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak auf alkylisirte Acetessigester, welche eine Fortsetzung der von Collie[2]) und von Kuckert[3]) im Laboratorium des Hrn. Prof. Wislicenus unternommenen Arbeiten über die Ammoniakeinwirkungsproducte des Acetessigesters geben soll, möchte ich bitten, mir dieses Gebiet auf einige Zeit zur Bearbeitung noch überlassen zu wollen.

Leipzig, am 2. September 1887. Chemisches Universitätslaboratorium des Hrn. Prof. Wislicenus.

---

[1]) Möglicherweise wirkt hierbei der beim Abdestilliren des Methylalkohols so zu sagen mehr und mehr die Oberhand gewinnende, aus dem Ester event. abgespaltene Aethylalkohol wieder rückwärts Methyl verdrängend ein und steht zu erwarten, dass durch Zerstörung der diese Umwandlungen besonders begünstigenden Natriumalkylatverbindungen z. B. durch Zusatz von verdünnter Essigsäure vor dem Abdestilliren des Methylalkohols ein solcher event. in rückwärtigem Sinne eintretender Process stark verzögert, bezw. ganz aufgehalten wird.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 226, 294

[3]) Diese Berichte XVIII, 618.

678. G. H. Bailey: Die Componenten der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden.

(Eingegangen am 14. December.)

In ihrer letzten Abhandlung über diesen Gegenstand[1]) theilen die HHrn. Krüss und Nilson mit, dass sie in gewissen Rückständen, welche diese Erden enthalten, Veränderungen in der Intensität der Absorptionsstreifen beobachtet haben, und kündigen auf Grund dieser Beobachtungen eine grosse Zahl neuer Elemente an.

Die erste Frage, welche sich hierbei aufdrängt, ist die folgende: Aendert sich die relative Intensität der Absorptionsstreifen schon allein, wenn die zu untersuchende Flüssigkeitsschicht ihre Dicke ändert? Und wenn dem so ist, so verlieren die Schlussfolgerungen der HHrn. Krüss und Nilson ihre Stütze.

Obgleich ich in meiner Mittheilung[2]) nur von der Intensität der Streifen und den Umständen, unter welchen diese Intensität sich ändert, gesprochen habe, so sagen die Autoren: »Wie aus den Angaben in den von uns publicirten Tabellen ersichtlich, legten wir bei Taxirung der Intensitäten der Streifen nie einen Werth auf die Breite derselben, da wir auch keinen Anstand nahmen, breite Streifen eventuell mit »schwach« und schmale mit »stark« zu bezeichnen.

Die von Hrn. Bailey angestellten Versuche stehen deshalb in keinem Zusammenhange mit unserer Arbeit, können demgemäss auch in keiner Weise die Resultate derselben entkräften.«

Dies ist eine augenscheinliche Verkehrung dessen, was ich geschrieben habe. Was ich constatirt habe, ist, dass die Annahme einer unveränderlichen relativen Intensität der Streifen der in Rede stehenden Erden von mir geprüft worden und dass ich dabei zu dem Schlusse gelangt sei, dass selbstverständlich Veränderungen stattfinden, und zwar dass die Streifen im Violet mehr unter der Verdünnung leiden (an Intensität natürlich), als die nach dem rothen Ende des Spectrums hin liegenden Streifen, ferner dass die schmalen Streifen mehr durch wachsende Intensität der Belichtung afficirt werden als die breiteren.

Die fundamentalen Principien der Spectralanalyse, so weit man darunter eine grosse Klasse beglaubigter Beobachtungen versteht, unterstützen diese Ansicht.

Die Autoren halten mir jedoch ein Beispiel vor Augen, indem sie sagen: »Wie könnte es im letzteren Falle denn zutreffen, dass nur durch Variation der Flüssigkeitsconcentration[3]), wie es

[1]) Diese Berichte XX, 3067.

[2]) Diese Berichte XX, 2769.

[3]) Diese Stelle ist im Original nicht gesperrt gedruckt.

Hr. Bailey scheinbar vermuthet, das Spectrum so beeinflusst wird, dass gemäss unserer Beobachtung z. B. die Holmiumlinie bei $\lambda = 428.7$, welche für gewöhnlich als eine der schwächsten X-Linien beobachtet wird[1]), im Brevigthoritspectrum stark auftrat, trotzdem von den Hauptlinien der ursprünglichen Erde X, nämlich $\lambda = 640.4$, $\lambda = 536.3$ und von $\lambda = 485.3$ nur die erste und letzte sehr schwach zu sehen waren; letztere hätten doch ebenso wie $\lambda = 536.3$ bei guter Sichtbarkeit von $\lambda = 428.7$ sehr stark auftreten müssen, falls das Holmium kein zusammengesetzter Körper ist.«

Aber welche Autoritäten zwingen uns anzunehmen, dass $\lambda = 428.7$[2]) eine X-Linie ist? Die Autoren selbst beantworten diese Frage in ihrer ersten Abhandlung[3]): »Es ist diese Linie wiederholt früher auch als Absorptionslinie des Didyms bezeichnet und im Didymspectrum aufgeführt worden; dieses ist dadurch veranlasst, dass sowohl das Didym, als das Holmium, wie aus dieser Mittheilung ersichtlich, zusammengesetzte Körper sind und die einzelnen Componenten derselben neben einander vorkommen können. Wir[4]) bezeichnen diesen Streifen $\lambda = 428.5$ jedoch besser als einen dem X eigenen Streifen, denn derselbe findet sich immer vor, wenn man ein Holmiummaterial untersucht.«

Aber keine Thatsache könnte die Unrichtigkeit dieser Schlussfolgerung deutlicher beweisen, als die Beobachtungen der Autoren selbst. Ich habe ihre Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt und verweise darauf.

Euxenit von Arendal	viel X, wenig Di	$\lambda = 428.5$ sehr schwach
Euxenit von Hitterö (Fract. I.) . .	wenig X, viel Di	$\lambda = 428.5$ stark
Euxenit von Hitterö (Fract. VIII.)	viel X, wenig Di	$\lambda = 428.5$ sehr schwach
Holmiummaterial	viel X, wenig Di	$\lambda = 428.5$ schwach

Wo also das Didym vorherrscht, da ist die Linie $\lambda = 428.5$ stärker, und wo X vorherrscht, ist sie schwächer. Aber ein noch evidenterer Beweis ergiebt sich beim Fractioniren; wo auch immer bei dem Process des Fractionirens X an Quantität zunimmt und Didym ab-

[1]) Diese Stelle ist im Original nicht gesperrt gedruckt.

[2]) Offenbar ist hier die Linie $\lambda = 428.5$ oder diejenige, welche von früheren Beobachtern als $\lambda = 427.5$ bezeichnet wird, gemeint.

[3]) Diese Berichte XX, 2155.

[4]) Im Original nicht gesperrt gedruckt.

nimmt, da wird $\lambda = 428.5$ schwächer und umgekehrt. Und das Beispiel des Brevigthorits bildet keine Ausnahme; $\lambda = 428.5$ tritt hier stark hervor und die anderen Linien nur schwach, weil die Lösung viel Didym und wenig X enthält. Es ist in der That eine seltsame Art der Schlussfolgerung, wenn man trotz solcher Beweise einen Streifen vom Didym auf das Holmium überträgt unter der Annahme, dass diese Körper zusammengesetzter Natur seien, und dann diese Voraussetzung benutzt, um zu beweisen, dass Holmium ein Gemenge sei.

Mit Rücksicht auf die zweite Frage, nämlich die Unmöglichkeit, die Stärke der (sagen wir) Didymstreifen mit einiger Genauigkeit zu vergleichen in Lösungen, welche in einem Falle viel Samarium und Erbium, im anderen Falle nur kleine Mengen dieser Metalle enthalten, brauche ich nur wenig zu sagen. Die Wahrheit dieser Behauptung muss sich allen denen aufdrängen, welche mit diesen Absorptionsspectren vertraut sind. Ein Verdünnen der Lösung mag die Autoren in den Stand gesetzt haben, zwischen den Streifen hindurchzusehen und mag es ihnen ermöglicht haben, die Lage der Streifen zu messen, das aber hat nichts mit der vorliegenden Frage zu thun; es wird sie nicht in den Stand gesetzt haben, die relative Stärke der Streifen genau zu beurtheilen, und es bedarf keiner Auseinandersetzung meinerseits, um eine solche Behauptung zu betonen, welche gestützt wird durch die Gesetze, von welchen die Intensität der Streifen abhängt.

Es ist in der That aus den Beobachtungen der HHrn. Krüss und Nilson deutlich ersichtlich, dass derselbe Irrthum, in welchen Delafontaine verzeihlicher Weise verfallen ist, auch sie überrascht hat, und eine Durchsicht ihrer Beobachtungen, welche sich auf die relativen Mengen der verschiedenen in den Rückständen enthaltenen Bestandtheile beziehen, zeigt dies endgültig.

Wenn die benutzten Lösungen keine freie Salpetersäure enthielten und man unter dem Ausdruck »Salpetersaure Lösung« eine neutrale Lösung zu verstehen hat, so fällt dieser Theil meiner Behauptungen fort.

Zum Schluss kann ich nur mein Bedauern darüber aussprechen, dass persönliche Bemerkungen in der Antwort auf meine Notiz enthalten waren. In meinen Bemerkungen habe ich unwichtigere Punkte der Kritik, zu welchen die Schrift Veranlassung giebt, übergangen und die Frage auf breitester Basis erörtert in der Hoffnung, dass sie in diesem Sinne betrachtet werden würde; ich habe mich lediglich von dem Wunsche leiten lassen, das Eindringen weiterer Verwickelungen in ein Gebiet zu verhindern, welches schon so viel durch voreilige Schlussfolgerungen gelitten hat.

Manchester, The Owens College 10. December 1887.

679. Anastasius K. Dambergis: Analyse der Mineralquellen der Halbinsel Methana.

(Eingegangen am 15. December.)

Auf dem östlichen Ufer der südlichen Gesteine des sich mitten auf der Halbinsel Methana steil erhebenden Gebirges, Chelona genannt, eine Stunde von dem Weiler Methana entfernt, nahe bei dem Dorf Wromolimni, das von reichem Pflanzenwuchs umgeben ist, befinden sich die bemerkenswerthen Schwefelquellen von Methana, 3 Meilen von der Insel Roros, 27 von der Stadt Piraeus entfernt.

Die heissen Schwefelquellen entströmen auf einer Strecke von 130 m am Ufer einige Centimeter über dem Meeresspiegel oder auch unter demselben aus vielen Spalten des kalkhaltigen Gesteins und verbreiten in der Umgebung den bezeichnenden unangenehmen Geruch des in ihnen enthaltenen Schwefelwasserstoffs.

Diese Quellen ergiessen sich in die vor 2 Jahren im Meere aus Cement hergestellten Badewannen und fliessen von da in einen kleinen seichten Hafen, dem sie den unangenehmen Geruch mittheilen, woher sich auch der Name Wromolimni herschreibt. Diese mit dem Meerwasser des Hafens vermischten Gewässer erscheinen milchartig, indem sich der Schwefel bei der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs unter der Einwirkung der Luft ausscheidet. In der Entfernung von 50 m von den Quellen wurde in den Gewässern bei der Analyse ungefähr $^1/_3$ des Schwefelwasserstoffgehaltes der Quellen gefunden, während in der Entfernung von 200 m der Schwefelwasserstoff ganz fehlt und nur das zweite der in den Quellen enthaltenen Gase, die Kohlensäure, übrig bleibt und von dieser mitten im Hafen $^1/_8$ der in den Quellen sich findenden Quantität enthalten ist.

Die Spalten, aus denen die Gewässer hervorströmen, sind zahlreich; der durch die Bewegung des Wassers gut zu erkennenden giebt es 24, die nach der aufgenommenen Skizze der eingerichteten Badewannen in 4 Quellgruppen zerfallen. Zur ersten gehören 5 Quellen, zur zweiten 4, zur dritten 9, und die vierte wird von 8 Quellen gebildet.

Nur die Gewässer der zweiten und dritten Gruppe werden bis jetzt zu Bädern gebraucht; ihr Wasser fliesst in die Badewannen und von da in den kleinen Hafen Wromolimni, in den auch das Wasser der nicht benutzten ersten und vierten Gruppe sich ergiesst.

Die bei der Einrichtung der Badewannen vorgenommenen Sprengungen führten in dem Umkreis der ersten Gruppe in der Entfernung von 6 m vom Ufer zur Entdeckung einer kleinen Höhle, die mit einem Gyps- und schwefelhaltigen Anflug bedeckt war. Aehnliche Anflüge fanden sich in vielen anderen Spalten des kalkhaltigen Gesteins.

Im Umkreis der dritten Gruppe, 6 m von dem Ufer entfernt befindet sich ebenfalls eine Höhle, die den als Hauptquelle der dritten Gruppe angesehenen Sprudel umschliesst.

Aus den dieser Quelle unterlagerten Gesteinen entströmt den Spalten des kalkhaltigen Gesteins periodisch eine bald kleine, bald grosse Quantität heisser Gase, vorzüglich aus Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bestehend. Auch im Umkreis der vierten Gruppe und wieder im Abstand von 6 m vom Ufer ist eine Höhle, in der sich die Hauptquelle dieser Gruppe befindet, deren Gewässer verhältnissmässig kälter sind. Auch hier strömen aus dem über der Quelle gelagerten kalkhaltigen Gesteine zeitweilig Gase, aber in viel geringerem Maasse als bei der vierten Gruppe.

Das Wasser der Quellen ist gleich nach ihrem Hervorfliessen fast klar, aber es wird schnell an der Luft trübe, indem sich gelbweisse Flocken und Pulver ganz feinen Schwefels absondern; sein Geschmack ist sehr salzig, sein Geruch der des Schwefelwasserstoffs, aber schwach. Nach den Berechnungen auf Grund der Messungen am 28., 29., 30. und 31. August 1886 beträgt die Quantität des ausfliessenden Wassers der 5 Quellen der I. Gruppe 0.097 cbm in der Secunde, die der 4 Quellen der II. Gruppe 0.022 cbm, die der 9 Quellen der III. Gruppe 0.127 cbm und der 8 Quellen der IV. Gruppe 0.054 cbm, das heisst zusammen 0.3 cbm in der Secunde, 18 cbm in der Minute, 1080 in der Stunde und 25920 im Zeitraum von 24 Stunden.

Die Temperatur der Quellen aller 4 Gruppen wechselt (nach den thermometrischen Beobachtungen am 21., 22. und 25. August 1886) von 26.4—31° C. und zwar so, dass die Quellen der 3 ersten Gruppen gewöhnlich eine Temperatur von 30.6—31° zeigen, also verhältnissmässig wärmer sind, während die der IV. Gruppe 26.4—28.7° aufweisen und folglich die kälteren sind. Die heisseste der Quellen liegt in der III. Gruppe, die kälteste in der IV.

Das specifische Gewicht des Wassers der verschiedenen Gruppen wurde bei der I. Gruppe mit 1.02869, bei der II. mit 1.02865, bei der III. mit 1.02865, bei der IV. mit 1.02882 befunden; diese Bestimmungen erfolgten in dem chemischen Laboratorium der Offizierschule in Piräus auf Grund von den in verschiedenen Gläsern zu diesem Zwecke geschöpften Wassern.

Die mikroskopische Untersuchung der in dem Wasser befindlichen Flocken zeigte, dass in demselben die Bacterien des Beggiatoa nivea enthalten sind, die sich gewöhnlich in den natürlichen Schwefelwässern finden und insofern charakteristisch sind, als sie im Protoplasma deutlich erkennbare Schwefeltheile enthalten.

Die bei jeder Quelle erfolgten quantitativen Bestimmungen des Schwefelwasserstoffes, der ganzen Kohlensäure, der festen Rückstände, das fast gleiche spec. Gewicht derselben, die nur wenig verschiedene

Temperatur, alles beweist die Einheit der Quellen der Heilwasser von Methana, die, in die verschiedenen Lager verzweigt, aus den verschiedenen Spalten des darüber gelagerten kalkhaltigen Felsens hervorströmen und meist bis zu den Mündungen für ihren Ausfluss ungefähr dieselbe Temperatur und dieselben hauptsächlichen Bestandtheile bewahren, zum kleineren Theil (und zwar vor allen die der IV. Gruppe), weil sie mehr in Windungen und durch viel gespaltiges Gestein fliessen, ihre Wärme und einen Theil der ursprünglichen Gase verlieren und so kälter und ärmer an den hauptsächlichsten Bestandtheilen erscheinen.

Die genaue quantitative Analyse des Wassers der Hauptquelle der III. Gruppe, welche der Urquelle, die alle andern nährt, am nächsten liegt und folglich als maassgebend für alle betrachtet werden kann, zeigte, dass in ihm folgende Bestandtheile enthalten sind:

a. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 10000 Theilen.
Chlornatrium	297.630
Chlorkalium	6.960
Chlormagnesium	36.948
Brommagnesium	0.584
Schwefelsaurer Kalk	21.357
Schwefelsaure Magnesia	18.486
Kohlensaurer Kalk	4.600
Kohlensaure Magnesia	2.250
Eisenoxyd	0.038
Thonerde	0.019
Kieselsäure	0.485
Organische Stoffe	0.042
Summe der festen Bestandtheile	389.399
Kohlensäure der Bicarbonate	3.200
Kohlensäure, völlig freie	7.218
Schwefelwasserstoff	0.109
Summe aller Bestandtheile	399.926

b. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Ammoniak, Spur.	Jod, Spur.
Salpetersäure, Spur.	Fluor, geringe Spur.
Phosphorsäure, Spur.	

680. A. Polis: Ueber aromatische Bleiverbindungen.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium der chemischen Fachschule, Realschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. December.)

In meiner ersten Mittheilung [1]) habe ich eine Anzahl von aromatischen Bleiverbindungen beschrieben, deren Stammsubstanz, das Bleitetraphenyl sich leicht durch Einwirkung von Brombenzol auf eine Legierung von Blei und Natrium erhalten lässt. Ich habe nun das Bleitetraphenyl genauer studirt und auch eine Reihe von Derivaten desselben dargestellt und untersucht, welche im Nachfolgenden beschrieben werden sollen.

Bleitetraphenyl und Derivate desselben.

Durch sehr vorsichtiges Krystallisiren ist es mir gelungen das Bleitetraphenyl in messbaren Krystallen zu erhalten, welche Hr. Prof. Arzruni zu untersuchen die Güte hatte [2]). Die Krystalle sind farblos von prismatischem Habitus und gehören dem tetragonalen Krystallsysteme an. Als Axenverhältniss hat sich ergeben für das Bleitetraphenyl

$$a : c = 1 : 0.3808,$$

für das von mir bereits dargestellte bis jetzt aber noch nicht veröffentlichte Zinntetraphenyl ist der Werth

$$a : c = 1 : 0.38935$$

und für das Siliciumtetraphenyl ist

$$a : c = 1 : 0.43969.$$

Aus dieser Zusammenstellung folgt zunächst der Isomorphismus der dreigenannten Verbindungen. In Bezug auf die Periodicität der drei Elemente Silicium, Zinn und Blei ergiebt sich die Merkwürdigkeit, dass in deren tetraphenylirten Verbindungen der Werth der Hauptaxe c mit steigendem Atomgewichte abnimmt. Die grosse Differenz in dem Werth für c zwischen dem Siliciumtetraphenyl und Zinntetraphenyl erklärt sich durch das Fehlen des bis jetzt noch nicht dargestellten Germaniumtetraphenyls. Das Germaniumtetraphenyl wird aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls quadratisch krystallisiren und dürfte diesem ein zwischen 0.38935 und 0.43969 liegender Werth für die Hauptaxe zukommen.

Ein Versuch Bleitetraphenyl auf Bleichlorid einwirken zu lassen führte zu keinem Ergebniss. Gleiche Moleküle Bleitetraphenyl und

[1]) Diese Berichte XX, 716.

[2]) Die detaillirteren Angaben über die kystallographischen Messungen werden in einer ausführlichen Abhandlung mitgetheilt.

Chlorblei wurden mit Alkohol oder Benzol im zugeschmolzenen Rohr acht Stunden auf 235° erhitzt, aber selbst bei dieser Temperatur fand keine Einwirkung statt. Das Bleitetraphenyl verhält sich demzufolge wie die correspondirende Siliciumverbindung und beide weichen in ihrem Verhalten zu deren Chlormetallen gegen Quecksilberdiphenyl ab, welches sich mit Quecksilberchlorid zu Quecksilberphenylchlorid umsetzt.

Einwirkung von Brom und Chlor auf Bleitetraphenyl.

Träufelt man ganz allmählich in eine Lösung von Bleitetraphenyl in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff eine solche von Brom in demselben Lösungsmittel, so bleibt die Flüssigkeit unter Entfärbung zunächst klar; bald aber tritt ein Punkt ein, bei welchem sich reichliche Mengen von Bleidiphenylbromid als weisses zartes Pulver ausscheiden, während Brombenzol in Lösung geht. Das Bleidiphenylbromid ist mit dem durch Fällung von Bleidiphenylnitrat mit Bromkalium identisch.

Bleidiphenylchlorid, $Pb(C_6H_5)_2Cl_2$.

Leitet man trocknes Chlorgas auf die Oberfläche einer Lösung von Bleitetraphenyl in Schwefelkohlenstoff, so scheidet sich sofort unter Erwärmung der Flüssigkeit ein blendend weisser Niederschlag aus, welcher durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff von anhängendem Chlorbenzol befreit wurde. Das Bleidiphenylchlorid, welches auch durch Fällung des Bleidiphenylnitrates mit Chlorkalium erhalten werden kann, hat analoge Zusammensetzung wie das entsprechende Jodid und Bromid.

Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.42	16.36 pCt.

0.3130 g Substanz gaben 0.2072 g Chlorsilber.

Das Bleidiphenylchlorid ist ein weisses Pulver, welches sich in Alkohol und Aether nicht löst und in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff nur in geringer Menge löslich ist. Aus einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat scheidet die Verbindung Chlorsilber aus unter Bildung des Nitrates. Der Körper erleidet bereits vor dem Schmelzen Zersetzung.

Bleidiphenyloxyd, $Pb(C_6H_5)_2O$.

Fügt man zu einer wässrigen Auflösung von Bleidiphenylnitrat Natronlauge, so erhält man das früher beschriebene basische Bleidiphenylnitrat. Setzt man hingegen zu siedender Natronlauge ganz allmählich eine Lösung von Bleidiphenylnitrat, so scheidet sich ein

weisse pulverförmige Substanz aus, welche sich bei näherer Untersuchung als Bleidiphenyloxyd erweist.

	Berechnet	Gefunden
C	38.20	38.01 pCt.
H	2.66	2.73 »

0.1266 g Substanz gaben 0.1165 g Kohlensäure und 0.0311 g Wasser.

Das Bleidiphenyloxyd ist ein weisses Pulver, welches nicht schmilzt und sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigt. In indifferenten Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff Ligroïn u. s. w. ist die Substanz unlöslich; auch Kali- oder Natronlauge vermögen dieselbe nicht zu lösen. In Säuren hingegen löst sich das Bleidiphenyloxyd unter Bildung der betreffenden Salze.

Dieses Oxyd scheint keine Neigung zu einer Hydroxydbildung zu besitzen, eine Eigenschaft, die dem analog zusammengesetzten Zinndiphenyloxyd auch zukommt. Es scheint demzufolge, dass das Blei (wenigstens in organischen Verbindungen) ähnlich wie der Kohlenstoff und das Zinn nicht leicht mehr als eine Hydroxylgruppe zu binden vermag. Das Bleidiphenyloxyd ist ein Oxyd von stark ausgesprochenem basischem Charakter, mit den meisten Säuren bildet es theilweise gut krystallisirende Salze.

Bleidiphenylacetat, $Pb<^{(C_6H_5)_2}_{(C_2H_3O_2)_2} + 2\,H_2O$.

Erhitzt man Bleitetraphenyl mit Eisessig längere Zeit zum Sieden, so destillirt Benzol über und beim Erkalten scheiden sich kleine weisse Krystalle aus, denen nach Entstehung und Analyse die obige Zusammensetzung zukommt.

	Berechnet	Gefunden
C	38.03	38.40 pCt.
H	3.96	3.77 »

0.2902 g Substanz gaben 0.4087 g Kohlensäure und 0.0956 g Wasser.

0.1820 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° bis zum constanten Gewicht 0.0102 g, entsprechend 5.59 pCt. Wasser, berechnet 5.82 pCt.

Das essigsaure Salz stellt centimeterlange farblose Krystalle von prismatischem Habitus dar, welche besonders in Essigsäure haltendem Wasser leicht löslich sind. An der Luft werden dieselben undurchsichtig, im Exsiccator über Schwefelsäure verwittern sie bei längerem Verweilen vollständig. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 195°.

Kocht man das Bleidiphenylacetat mit Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich unter Entweichen von Essigsäure das Bleidiphenylchlorid. Das essigsaure Salz zeigt demnach ein ganz anderes Verhalten als das Quecksilberdiphenylacetat, welches sich beim Kochen mit Salzsäure in Quecksilberchlorid, Essigsäure und Benzol spaltet.

Bleidiphenylformiat, $Pb<^{(C_6H_5)_2}_{(CHO)_2} + H_2O$.

Concentrirte Ameisensäure zersetzt das Bleitetraphenyl ebenfalls beim Kochen mit Leichtigkeit in Benzol und ameisensaures Bleidiphenyl.

Die beim Entfernen der überschüssigen Ameisensäure zurückbleibende weisse Salzmasse wurde wiederholt umkrystallisirt. Die kleinen nadelförmigen Krystalle hatten folgende Zusammensetzung:

Ber. für $Pb<^{(C_6H_5)_2}_{(CHO_2)_2} + H_2O$		Gefunden
C	36.61	36.46 pCt.
H	3.06	3.05 »

0.1631 g Substanz gaben 0.2180 g Kohlensäure und 0.0448 g Wasser.

In den Eigenschaften gleicht diese Verbindung dem entsprechenden Acetate. Sie schiesst aus Ameisensäure haltigem Wasser in kleinen farblosen glänzenden Nadeln aus, welche oberhalb 200° unter Zersetzung schmelzen.

Basisches Bleidiphenylcyanid, $Pb \begin{cases} (C_6H_5)_2 \\ OH \\ CN \end{cases}$.

Cyankalium fällt aus einer wässerigen Auflösung von Bleidiphenylnitrat einen weissen compacten Niederschlag, dessen Untersuchung zu obiger Formel stimmende Zahlen ergab.

	Berechnet	Gefunden
C	38.61	38.17 pCt.
H	2.73	3.24 »

0.1505 g Substanz gaben 0.2106 g Kohlensäure und 0.0440 g Wasser.

Diese Verbindung bildet ein weisses Pulver, welches sich vor dem Schmelzen bereits zersetzt und sich in Wasser, Alkohol und Aether nicht löst.

Bleidiphenylrhodanid, $Pb<^{(C_6H_5)_2}_{(CNS)_2}$.

Rhodanammonium erzeugt in der Lösung von Bleidiphenylacetat sofort einen weissen flockigen Niederschlag, dem die vorstehende Zusammensetzung zukommt.

	Berechnet	Gefunden
CNS	25.44	24.99 pCt.

0.2255 g Substanz gaben 0.1604 g Rhodansilber.

Das Bleidiphenylrhodanid ist ein weisses in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Alkoholisches Silbernitrat fällt aus demselben Rhodansilber. Der Körper zersetzt sich vor dem Schmelzen.

Bleidiphenylphosphat, $[Pb(C_6H_5)_2]_3(PO_4)_2$.

Natriumphosphat erzeugt in Bleidiphenylnitratlösung einen weissen flockigen Niederschlag von obiger Zusammensetzung.

	Berechnet	Gefunden
P	4.87	5.01 pCt.

0.3120 g Substanz gaben 0.0570 g Magnesiumpyrophosphat.

Das phosphorsaure Salz ist unschmelzbar und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Basisches Bleidiphenylcarbonat, $[PbOH(C_6H_5)_2]_2CO_3$.

Aus löslichen Bleidiphenylsalzen scheidet Natriumcarbonat einen weissen pulverförmigen Körper aus, dessen Analyse mit vorstehender Formel übereinstimmte.

	Gefunden	Berechnet
C	36.64	36.47 pCt.
H	2.70	2.54 »

0.2329 g Substanz gaben 0.3114 g Kohlensäure und 0.0532 g Wasser.

Das basische Carbonat ist ein weisses, unschmelzbares und unlösliches Pulver.

Bleidiphenylchromat, $Pb\!<\!{(C_6H_5)_2 \atop CrO_4}$.

Das chromsaure Salz des Bleidiphenyls erhält man leicht durch Fällung des Nitrates mit Kaliumbichromat als schön gelben Niederschlag.

	Berechnet	Gefunden
Cr	11.01	11.14 pCt.

0.2756 g Substanz gaben 0.0447 g Chromoxyd.

Das Bleidiphenylchromat gleicht den hellen Varietäten des Chromgelbs des Handels. In Wasser und Alkohol ist es unlöslich.

Bleidiphenylsulfid, $Pb\!<\!{(C_6H_5)_2 \atop S}$.

Eine wässerige mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Bleidiphenylacetat wurde mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, sofort bildet sich ein weisser flockiger Niederschlag, von Bleidiphenylsulfid. Es ist nicht vortheilhaft eine warme Lösung des Acetates zu verwenden, weil sich dann der Niederschlag dunkel färbt. Derselbe wurde mittelst der Pumpe gut abgesogen, dann im Vacuum getrocknet und hierauf in einem Gemenge von Alkohol und Benzol gelöst. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich kleine gelbliche Krystalle aus, denen der Analyse zufolge die vorstehende Zusammensetzung angehört.

	Berechnet	Gefunden
C	36.64	36.42 pCt.
H	2.56	2.83 »
S	8.16	8.07 »
Pb	52.65	52.41 »

0.1722 g Substanz gaben 0.2299 g Kohlensäure und 0.0440 g Wasser.

0.2231 g Substanz gaben 0.1311 g Baryumsulfat und 0.1712 g Bleisulfat.

Das Bleidiphenylsulfid bildet kleine prismatische Krystalle von hellgelber Farbe, welche sich schon beim Erhitzen auf 80—90° unter Bräunung zersetzen. Erhitzt man höher, so tritt vollständige Schwärzung ein und eine ölige Flüssigkeit destillirt über in welcher Diphenyl nachgewiesen werden konnte; der Rückstand ist reines Schwefelblei. Das phenylirte Bleisulfid ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht hingegen in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Aachen, im December 1887.

---

681. A. Hantzsch und J. H. Weber: Berichtigung.

(Eingegangen am 15. December.)

Da uns die Correctur unserer Arbeit »über Verbindungen des Thiazols« im vorletzten Hefte der Berichte (S. 3117) — leider durch eigenes Versehen — nicht zugegangen ist, so müssen wir hiermit nachträglich einiges berichtigen, was bereits bei der Correctur in der ursprünglichen Arbeit hätte geändert werden können.

Es ist daselbst angegeben, dass das Trimethylamido-Methylthiazoliumjodid schon durch wässriges Kali, wahrscheinlich unter Abspaltung von Methylalkohol, das Dimethylamido-Methylthiazol regenerire. Da der betr. Versuch, mehr vorläufig, bisher nur mit wenig und nicht ganz reinem Material ausgeführt werden konnte, so haben wir denselben, auch mit Rücksicht auf das etwas auffallende Ergebniss mit ganz reinem Ammoniumjodid wiederholt: hierbei hat es sich gezeigt, dass letzteres durch sehr concentrirtes Kali zwar ölig aber im wesentlichen unverändert gefällt wird, dass insbesondere Aether keine basische Substanz aufnimmt, dass also das damals in demselben aufgefundene Dimethylamido-Methylthiazol auf eine Verunreinigung des Salzes der quaternären Base durch das der tertiären zurückzuführen war. Es ist also die obige Angabe dahin zu berichtigen, dass auch dieses Ammoniumjodid sich gegenüber Kali normal verhält, ein Resultat, welches natürlich mit unseren Schlüssen über die Constitution des Methylamido-Methylthiazols noch besser harmonirt.

Zweitens ist (S. 3128) erwähnt worden, dass das Methyloxythiazol mit Hydroxylamin keine stickstoffhaltige (sollte heissen »oximartige«) Substanz ergebe, und sich auch im Gegensatze zu der Beobachtung von Tscherniac und Norton mit Bisulfitlösung nicht erwärme. Diese für die reine, krystallisirte Substanz geltenden Angaben sind als solche vollständig genau, und beziehen sich auch auf das unter gewissen Bedingungen dargestellte, rohe Oel; dem ist jedoch hinzuzufügen, dass unter anderen Umständen das directe Product der Einwirkung von Rhodaniden auf Chloraceton sich mit Hydroxylamin — und Natriumbisulfitlösung doch merklich erwärmt — Thatsachen, welche demnächst eingehend erörtert, und nur mit Rücksicht auf die Angaben genannter Autoren als theilweise Bestätigung derselben schon jetzt hervorgehoben werden sollten.

Endlich hätten bei der Aufzählung der wichtigeren, bereits bekannten thiazolähnlichen Körper auch die Thiohydantoine neben der »Senfölessigsäure« erwähnt werden können.

Zürich, im December 1887.

---

682. Robert Otto: Synthese der Anhydride aromatischer Sulfinsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 19. December.)

In Gemeinschaft mit Hrn. A. Rössing (diese Ber. XVIII, 2493) habe ich vor einiger Zeit nachgewiesen, dass bei Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die Alkalisalze aromatischer Sulfinsäuren diese im wesentlichen in die mit den Sulfonen isomeren Ester der Sulfinsäuren übergeführt werden, dass z. B. bei Wechselwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf benzolsulfinsaures Natrium gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO \\ Na \end{matrix}\right\} O + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ Cl \end{matrix} = NaCl + CO_2 + \left.\begin{matrix} C_6H_5SO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

der mit dem Aethylphenylsulfon isomere Aethyläther der Benzolsulfinsäure entsteht.

Es schien nun auch interessant, das Verhalten des **Chlorkohlenoxyds** gegen **sulfinsaure Salze** kennen zu lernen. Versuche, die auf meine Veranlassung Hr. stud. A. Milch angestellt hat, haben ergeben, dass sich bei Einwirkung von Phosgengas auf trockenes benzolsulfin-

saures Natrium leicht und wie es scheint völlig glatt ein Körper neben Chlornatrium und Kohlendioxyd bildet, der nach seiner Entstehung und seinem chemischen Verhalten nur als das Anhydrid jener Säure angesprochen werden kann:

$$2\,\left.\begin{matrix}C_6H_5SO\\Na\end{matrix}\right\}O + COCl_2 = CO_2 + 2\,NaCl + \left.\begin{matrix}C_6H_5SO\\C_6H_5SO\end{matrix}\right\}O.$$

Die Verbindung, die sich in wasserfreiem Aether wie auch in Benzol ohne Zersetzung leicht löst, wird durch Wasser sofort in Benzolsulfinsäure, durch Aethylalkohol ebenso leicht in Sulfinsäureäther und freie Sulfinsäure verwandelt.

Nähere Mittheilungen über die Reaction und die dabei entstehenden Verbindungen behalte ich mir bis zum Abschluss der bezüglichen experimentellen Arbeiten vor.

---

683. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss des Chinolins.[1])

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

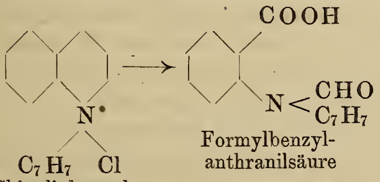
(Eingegangen am 16. December.)

Das Product der Einwirkung von Phenacylbromid $C_6H_5.CO.CH_2.Br$ auf Chinolin ist ein durch prachtvolle Krystallform ausgezeichneter Körper, dessen Zusammensetzung sich — ohne dass man die Resultate der Analyse zu Rath zu ziehen brauchte — unmittelbar aus der Menge ergiebt, in welcher es bei der Einwirkung der genannten Körper entsteht. Bei sorgfältigem Aufarbeiten der Reactionsmasse bis auf die letzten Spuren findet man ihr Gewicht gleich demjenigen der Summe der Componenten. Die analytische Untersuchung bestätigte nachträg-

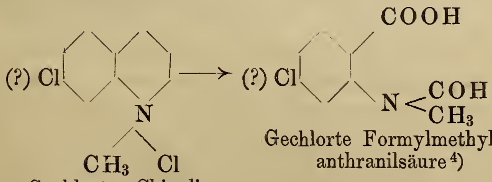
[1]) Die nachfolgend mitgetheilte Untersuchung war bereits nahezu vollendet, als eine Notiz von W. Städel (diese Berichte XVI, 24) erschien, worin bemerkt wird, dass man aus Chinolin und Bromacetophenon eine braune amorphe Masse erhält, die durch Krystallisation aus Wasser in lange Säulen und kurze Prismen verwandelt werde; beide seien in Wasser leicht löslich, gäben mit Ammoniak carmoisinrothe Niederschläge u. s. w. . . . (Beide Arten von Krystallen dürften wohl dem nämlichen Körper angehören, der — je nachdem er mit oder ohne Krystallwasser anschiesst — verschiedene Formen zeigt). Da sich Hr. Städel das Studium dieser Verbindungen damals vorbehielt, so unterliess ich die Publication meiner Versuche, mit welcher ich jetzt aber — nachdem 5 Jahre nach jener Ankündigung keine weitere Mittheilung gefolgt ist — wohl nicht mehr zu zögern brauche. Die hier beschriebenen Versuche habe ich meist im Jahre 1882, einige wenige 1883 ausgeführt.

lich dies Ergebniss: das Einwirkungsproduct, das den Namen Chinolinphenacylbromid führen möge, entsteht durch Addition von Chinolin zu Phenacylbromid im Verhältniss gleicher Molekülzahl und ist — sein Verhalten lässt darüber keinen Zweifel — das genaue Analogon der in letzter Zeit von verschiedenen Forschern studirten Chinolinhalogenalkylate; die einwerthige Gruppe des Acetophenons ($CH_2 . CO . C_6H_5$), welche nach Städel's Vorgang[1]) als »Phenacyl« bezeichnet wird, vertritt die Stelle, die sonst von Alkylen eingenommen wird. Auch hier findet man die Zersetzbarkeit des Ammoniumsalzes durch Alkalien, auch hier die Unbeständigkeit der entstandenen Base, ihre Löslichkeit in Aether, die Neigung zur Farbstoffbildung, kurz alle die Eigenschaften, welche Claus, La Coste, Bernthsen und kürzlich Möller als Charakteristika derjenigen Ammoniumverbindungen erkannt haben, welche sich von Chinolin und seinen Homologen ableiten.

Die Analogie lässt sich noch weiter — bis zu den Abbauproducten — verfolgen. Wir verdanken Claus[2]) die Kenntniss der wichtigen Thatsache, dass die Festigkeitsverhältnisse des Chinolins oxydirenden Agentien gegenüber geändert werden, wenn es ihrer Wirkung in Form eines Halogenalkylates ausgesetzt wird: in diesem Fall bleibt bei Anwendung von Permanganat der Benzolkern erhalten, der sonst unter diesen Umständen in der Regel zerstört wird[3]); man findet ihn nach erfolgter Oxydation in Form eines Anthranilsäurederivats wieder vor:



Chinolinbenzylchlorid — Formylbenzylanthranilsäure



Gechlortes Chinolinmethylchlorid — Gechlorte Formylmethylanthranilsäure[4])

---

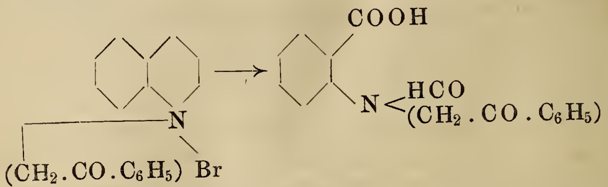
[1]) Diese Berichte XVI, 25.

[2]) Diese Berichte XVI, 1284.

[3]) Als Ausnahmen sind zu nennen: die α-alkylirten Chinoline (diese Berichte XIX, 1195, XV, 3077, XX, 951), Carbostyril (diese Berichte XV, 333) Kynurin (Monatsh. f. Chem. 5, S. 29), Acetyltetrahydrochinolin (diese Berichte XVI, 734) und Bromchinolin (diese Berichte XIX, 2766).

[4]) Diese Berichte XVIII, 429.

Die Spaltungsrichtung, welche das Chinolinphenacylbromid durch übermangansaures Kalium erfährt, ist die nämliche wie bei den angeführten Halogenalkylaten: es verwandelt sich in Formylphenacylanthranilsäure:



Es scheint mir wichtig, die Allgemeingültigkeit des von Claus gefundenen Oxydationsgesetzes durch Heranziehung bestätigender Beispiele sicher zu stellen — namentlich wichtig im Hinblick auf die Methodik der analytischen Alkaloïduntersuchung. Man wird sich dann im Besitz eines Mittels befinden, welches gestattet, dem Zerfall des Chinolinmoleküls eine andere Richtung zu geben als bisher und dadurch Einblick gerade in diejenigen Theile des Moleküls zu gewinnen, deren Atomanordnung, da sie der Einwirkung des Oxydationsmittels zuerst zum Opfer fielen, auf dem Wege des Abbaus bisher nicht erschlossen werden konnte.

Chinolinphenylacylbromid, $C_9H_7N<^{(CH_2 . CO . C_6H_5)}_{Br}$.

Chinolin und Bromacetophenon werden im Verhältniss gleicher Moleküle — in Aether oder Benzol gelöst — vermischt; die nach kurzer Zeit sich trübende Flüssigkeit scheidet nach wenigen Stunden, schneller beim Erwärmen das Bromhydrat in weissen, rosettenförmig angeordneten Nadeln ab; waren die angeordneten Materialien nicht absolut rein, so erfolgt zunächst Ausscheidung von etwas Harz, welches fest am Boden und an der Wandung des Kolbens haftet; giesst man die Lösung rechtzeitig davon ab, so sind die folgenden Krystallanschüsse weiss und harzfrei. Arbeitet man ohne Lösungsmittel, so verharzt ein sehr beträchtlicher Theil.

Man filtrirt von der Krystallmasse ab und überlässt die Flüssigkeit der Ruhe; nach kurzer Zeit findet abermals reichliche Ausscheidung statt, so dass häufig der ganze Gefässinhalt erstarrt. Wiederholt man diese Operation öfter, bis sich keine Nadeln mehr absetzen, so ist schliesslich die ganze Menge der in die Reaction eingeführten Agentien aus dem Lösungsmittel herausgearbeitet.

Sollte das Reactionsproduct nicht ganz rein sein, so löst man es in Alkohol auf und setzt Aether hinzu, bis die anfangs entstehende Trübung eben wieder verschwindet; man findet dann nach kurzer Zeit das Gefäss von zolllangen, prachtvoll seideglänzenden Nadeln

des Bromhydrats durchzogen, welche von einem Centrum nach den verschiedenen Richtungen ausstrahlen.

Die Analyse führte zur Formel $C_{17}H_{14}NOBr$, welche bereits aus den Zahlen der Ausbeute hervorgeht:

0.2011 g gaben 0.116 AgBr entsprechend 0.04936 Brom.

	Ber. für $C_{17}H_{14}NOBr$	Gefunden
Br	24.39	24.54 pCt.

Chinolinphenacylbromid zeigt die Löslichkeitsverhältnisse der Halogenalkylate; es wird leicht von Alkohol und Wasser, sehr schwierig von Aether und Benzol aufgenommen. Der Schmelzpunkt ist nicht zu bestimmen: es zersetzt sich bei ungefähr 115—118° unter Gelbfärbung, wird dabei zähflüssig und ist bei etwa 165° zu einer rothen Flüssigkeit geschmolzen.

Das Salz zerfällt leicht in seine Componenten, wie aus dem unten mitgetheilten Verhalten gegen Kaliumpermanganat hervorgeht.

Chlorzink fällt aus der wässerigen Lösung ein aus kleinen Nädelchen bestehendes Doppelsalz, welches durch Krystallisation aus heissem Wasser in dicken stark lichtbrechenden kleinen Prismen erhalten wird.

Kaliumbichromat fällt eigelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Flocken.

Das salpetersaure Salz — durch Zersetzen des Bromhydrats mit der berechneten Menge Silbersalpeter erhalten — krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in glasglänzenden, wasserhellen, stark lichtbrechenden Prismen, welche die Neigung haben, sich stark zu krümmen. Der Analyse zufolge ist seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{17}H_{14}NO(NO_3)$ widerzugeben:

0.1154 g gaben 9.5 ccm Stickstoff bei t = 9.5° und b = 724 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{14}NO(NO_3)$	Gefunden
N	9.03	9.4 pCt.

Die physiologische Untersuchung des Chinolinphenacylnitrats hat Hr. Professor Falck in Kiel gütigst übernommen; derselbe theilt mir darüber folgendes mit:

»Die an Mäusen, Fröschen und Katzen beobachteten Symptome erinnerten an eine Curare-ähnliche Wirkung; bei den Mäusen (854 mg für 1000 g Thier) stellte sich bald nach der Application des Giftes Verlangsamung der Athmung ein, Sinken des Kopfes, Bauchlage [lähmungsartige Wirkung], starke clonische Krämpfe, jedenfalls hervorgerufen durch die ungenügende Athmung, welche jetzt mit Maulaufreissen erfolgte. 11½ Minute nach der Einspritzung konnte die letzte Einathmung wahrgenommen werden. Das Herz schlug noch mehrere Minuten fort. Die gleichen Erscheinungen habe ich oft bei meinen

Coniïnversuchen gesehen, während bei Curarevergiftung die krampfartigen Bewegungen mehr zurücktraten, wenn sie sich überhaupt einstellten.

Zu Katzenversuchen konnte ich mit Rücksicht auf die kleine Menge Substanz zunächst nur junge Thiere verwenden, bei welchen schon bei 100 mg für 1 kg der Tod erfolgte — ca. 30 Minuten nach der Injection. Bei diesen Thieren stellte sich zunächst Beschleunigung der Athmung ein, dann erst Verlangsamung; von Krampferscheinigungen wurden auch diese Thiere heimgesucht; dieselben waren anfangs sicher nicht auf die Störung der Athmung zurückzuführen, da dieselben schon hervortraten, während die Inspirationen sich sehr schnell folgten. Eine Wirkung der Substanz auf Gehirncentren ist sehr wahrscheinlich. Nach dem Tode wurde die Erregbarkeit an Nerven geprüft und nachgewiesen, dass dieselbe noch erhalten war; 30 Minuten nach der letzten Athmung konnte durch Reizung des nervus Ischiadicus mit inducirtem Strom (32 cm R. A.) Zuckungen der Muskeln ausgelöst werden. Das spricht nicht für eine curare-artige Wirkung.«

Versetzt man die Lösung der Chinolinphenacylsalze mit Alkalien, so scheidet sich die Ammoniumbase in voluminösen Flocken ab, welche in Folge der Beimengung eines Farbstoffs, dessen Bildung vergebens zu hindern gesucht wurde, tief scharlachroth gefärbt sind; durch Waschen mit lauwarmem Sprit, welcher den Farbstoff wesentlich leichter als die Base löst, Aufnehmen mit Salzsäure, Wiederausfällen mit Ammoniak, abermalige Behandlung mit Sprit u. s. f. wird die Base schliesslich in weissen, thonerdehydratartigen Flocken erhalten, welche in Aether leicht löslich sind. Von einer Untersuchung derselben wurde Abstand genommen, da die Ammoniumbasen der Halogenalkylate des Chinolins seit der Zeit der hier mitgetheilten Versuche mehrfach Gegenstand sorgfältigen Studiums geworden sind.

Formylphenacylanthranilsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\ N<\begin{matrix}(HCO)\\(CH_2\,.\,CO\,.\,C_6H_5)\end{matrix}\end{matrix}\right.$,

10 g Chinolinphenacylbromid werden in 1200 g Wasser gelöst und unter Kühlung allmählich mit 16 g Kaliumpermanganat, gelöst in 600 g Wasser, versetzt; während der Operation kündigt sich der partielle Zerfall der Verbindung in ihre Generatoren durch intensiven Chinolingeruch an.

Das Oxydationsmittel wird anfangs momentan, zum Schluss langsamer zerstört.

Nach zwölfstündigem Stehen ist die Flüssigkeit entfärbt; man filtrirt, kocht den Braunstein wiederholt mit Wasser aus, engt die gesammten Filtrate von zusammen 50 g Chinolinphenacylbromid auf 2—2.5 L ein und säuert an; es scheidet sich eine milchige Trübung

ab, die nach 24-stündigem Stehen am kühlen Ort fest und krystallinisch wird. Durch Umkrystallisiren aus sehr viel kochendem Wasser unter Zuhilfenahme von Thierkohle erhält man grauweisse Blättchen, welche durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol die Gestalt silberweisser, atlasglänzender Täfelchen annehmen, die den constanten Schmelzpunkt 184° zeigen, sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in kochendem, wenig in kaltem Wasser lösen.

Die Analyse ergab die der Formel $C_{16}H_{13}NO_4$ entsprechende Zusammensetzung:

I. 0.1768 g gaben 0.4414 g Kohlensäure und 0.074 g Wasser.
II. 0.1442 g gaben 0.3583 g Kohlensäure und 0.063 g Wasser.
III. 0.149 g gaben 6.7 ccm Stickstoff bei t = 4.5° und b = 709 mm.

Ber. für $C_{16}H_{13}NO_4$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	67.84	68.02	67.76	—	pCt.
H	4.59	4.64	4.85	—	»
N	4.94	—	—	5.13	»

Die Formylgruppe lässt sich der Säure leicht durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Form von Ameisensäure entziehen, welche an ihrer Wirkung auf ammoniakalische Silberlösung erkannt wurde. Die entformylirte Säure $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COOH\\ N\left\langle\begin{array}{l}H\\ (CH_2 . CO . C_6H_5)\end{array}\right.\end{array}\right.$ wurde aus Mangel an Material nicht untersucht.

Das Filtrat der Phenacylformylanthranilsäure wurde genau neutralisirt und auf etwa 300—350 ccm eingedampft, von ausgeschiedenem Harz filtrirt, durch Thierkohle entfärbt und angesäuert; es scheiden sich weisse Flocken aus, die aus kochendem Wasser in glänzenden, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 120° anschiessen und sich als reine Benzoësäure erweisen.

Leider bildet sie das Hauptproduct der Reaction; der grösste Theil des verwendeten Chinolinphenacylbromids spaltet sich in seine Componenten, von welchen das Chinolin als solches, das Bromacetophenon in Form von Benzoësäure wieder angetroffen wird. Es hat nicht an zahlreichen Versuchen, bei denen Concentration, Temperatur und Mengenverhältnisse vielfach verändert wurden, gefehlt, um diesem Zerfall des Additionsproductes vorzubeugen; allein ohne Erfolg. Auch als in saurer Lösung gearbeitet wurde, in welcher die Reduction des Permanganats nicht minder leicht erfolgt, waren die Resultate im wesentlichen die gleichen. Die geringe Ausbeute ist auch der Grund, warum die Untersuchung der neuen Säure auf einen so bescheidenen Umfang beschränkt blieb.

Im Anschluss an die mitgetheilten Versuche wurde auch die Einwirkung von Bromacetophenon auf Pyridin studirt; der Reactionsverlauf ist ganz der gleiche; das

Pyridinphenacylbromid, $C_5H_5N<^{(CH_2 . CO . C_6H_5)}_{Br}$

bildet sich beim Stehen ätherischer Lösungen von Pyridin und Bromacetophenon in ähnlicher Weise wie das analoge Chinolinderivat. Auch die Art der Reinigung ist die nämliche. Es krystallisirt aus Aetheralkohol in lichtbrechenden, stark glänzenden, feinen Prismen.

Die Analyse zeigte, dass auch hier ein Additionsproduct vorliegt:

I. 0.2205 g gaben 0.148 g Bromsilber entsprechend 0.063 Brom.
II. 0.2514 g gaben 0.1697 g Bromsilber entsprechend 0.0722 Brom.
III. 0.2638 g gaben 12 ccm Stickstoff bei t = 19° und b = 719 mm.

Ber. für $C_{13}H_{12}NOBr$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
Br	28.77	28.56	28.73	—	pCt.
N	5.03	—	—	4.94	»

Kaliumbichromat fällt das chromsaure Salz als rothgelben, krystallinischen Niederschlag, welcher aus kochendem Wasser beim Erkalten in glänzenden, orangefarbigen Prismen anschiesst, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_5H_5N<^{CH_2 . CO . C_6H_5}_{\frac{Cr_2O_7}{2}}$ auszudrücken ist:

0.3126 g gaben 0.3376 g Bleichromat entsprechend 32.68 pCt. Chromsäure.

Ber. für $C_5H_5N<^{CH_2 . CO . C_6H_5}_{\frac{Cr_2O_7}{2}}$		Gefunden
CrO_3	32.72	32.68 pCt.

Chlorzink bringt einen krystallinischen Niederschlag hervor, der aus heissem Wasser in glänzenden, rautenförmigen Tafeln anschiesst.

Auch das Pyridinphenacylbromid hat die Neigung, sich wieder in seine Componenten aufzulösen; übergiesst man es mit concentrirter Natronlauge, so verwandeln sich die Nadeln des Bromids in ein gelbes Oel, welches äusserst unbeständig ist und nach kurzem Stehen zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit gelöst ist, welche intensiven Pyridingeruch zeigt; schüttelt man nach dem Ansäuern mit Aether aus, so hinterbleibt reine Benzoësäure vom Schmelzpunkt 120°; dieselbe entsteht auch, wenn man das Additionsproduct in sehr viel Wasser auflöst, wenige Tropfen starkverdünnten Alkalis hinzugiesst und dann mit Permanganat, das momentan zerstört wird, oxydirt.

684. Moritz Traube: Ueber die elektrolytische Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds an der Anode.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I.

In früheren Abhandlungen [1]) war ich zu der Folgerung gelangt, dass Wasserstoffhyperoxyd nur durch Vereinigung von molecularem Sauerstoff mit Wasserstoff, nicht aber durch Oxydation von Wasser gebildet wird. Richarz [2]) behauptet, dass es auch auf letztere Weise entstehen könne.

Während nämlich Berthelot [3]) aus seiner Beobachtung, dass bei der Elektrolyse 70procentiger Schwefelsäure an der Anode [4]) (ausser O_2 u. O_3) zunächst Ueberschwefelsäure und dann erst Wasserstoffhyperoxyd auftritt, geschlossen hatte, dass letzteres durch elektrolytische Zersetzung der ersteren entstehe, wies Hr. Richarz nach, dass die Ueberschwefelsäure bei Gegenwart von 70procentiger Schwefelsäure überhaupt nicht unzersetzt bestehen könne und durch einen rein chemischen Process (auch ausserhalb des galvanischen Stroms) Wasserstoffhyperoxyd bilde. Aus dieser Thatsache folgerte dann Hr. Richarz ohne weitere Beweise, »dass von der Ueberschwefelsäure sich active Sauerstoffatome ablösen und das Wasser oxydiren [5])«.

Zunächst aber besitzt die Ueberschwefelsäure ein nur geringes Oxydationsvermögen und es ist nicht anzunehmen, dass sie, die auf Oxal- und arsenige Säure nicht einwirkt [6]), Wasser, das sonst den kräftigsten Oxydationsmitteln widersteht, sollte oxydiren können.

Ueberdies ist Hr. Richarz durch seine Hypothese zu weiteren gewagten Folgerungen gezwungen. Weil nämlich Wasserstoffhyperoxyd nach dieser Hypothese allemal entstehen muss, wenn Sauerstoffatome

---

[1]) M. Traube, diese Berichte XV, 664 u. XVIII, 1885.

[2]) Richarz, Ann. Phys. Chem. 31, 923, 1887.

[3]) Berthelot, Ann. chim. et de phys. Ser. V, 21, 190 (1880) u. Ser. V, 14, 354 (1878).

[4]) Hierbei sei bemerkt, dass Wasserstoffhyperoxyd nicht nur, wie Berthelot (1878) gefunden hat, am positiven, sondern, wie ich später (1882) beobachtet habe, diese Berichte XV, 2434, auch am negativen Pol entsteht, und zwar allemal dann, wenn der daselbst auftretende Wasserstoff mit molecularem Sauerstoff zusammentrifft.

Hr. Richarz hat beide Entstehungsweisen experimentell bestätigt. Die Angabe einiger Referate, Hr. Richarz habe die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd am negativen Pol widerlegt, ist falsch und wohl einem Missverständniss entsprungen.

[5]) Richarz, loc. cit. 923.

[6]) Berthelot, Chem. Centralbl. 1878, 92 u. 154.

mit Wasser zusammentreffen, so sollen, da Wasserstoffhyperoxyd nicht primär an der Anode entsteht, Sauerstoffatome daselbst überhaupt nicht vorhanden sein. Das aber soll wiederum einen »unumstösslichen Beweis« dafür abgeben, dass nicht die Moleküle des Wassers electrolysirt werden, sondern SO_4 das Anion ist. Die SO_4-Gruppen sollen dann aber wiederum die Eigenschaft besitzen, primär nur O_2, O_3 und Ueberschwefelsäure bilden, jedoch nicht Sauerstoffatome abgeben zu können [1]).

Selbst zugegeben, dass SO_4 das Anion ist, weshalb sollen sich aus SO_4 nicht eben so gut Sauerstoffatome loslösen können als aus S_2O_7? Wie ich mich überzeugt habe, entstehen bei der Elektrolyse sehr verdünnter (1/2 bis 1 procentiger) Schwefelsäure durch schwachen Strom oxydirende Körper an der Anode nicht, weder Ozon noch Ueberschwefelsäure, noch Wasserstoffhyperoxyd, sondern nur gewöhnlicher Sauerstoff. Hier müssten also nach Hrn. Richarz's Ansicht sämmtliche SO_4-Gruppen O_2 bilden und Oxydationsprocesse völlig ausbleiben. Dies ist aber nicht der Fall. Denn setzt man der 1 procentigen Schwefelsäure an der Anode Alkohol oder Wasserstoffhyperoxyd zu, so werden beide Körper energisch oxydirt.

Ebenso entsteht bei der Elektrolyse einer 1 procentigen Lösung von Chromalaun, bei der keine Spur von Ozon und nur molecularer Sauerstoff auftritt, — auch hier wäre SO_4 das Anion — an der Anode alsbald Chromsäure [2]).

Wendet man ferner bei der Elektrolyse 1 procentiger Schwefelsäure ein Stück Blei als Anode an, so überzieht sich dasselbe mit Bleihyperoxyd.

Alle diese Oxydationen lassen mit Sicherheit auf das Vorhandensein freier Sauerstoffatome schliessen, die nur dann, wenn oxydirbare Körper nicht anwesend sind, zu passiven Molekülen zusammentreten. Ob diese Sauerstoffatome durch Zerfall von SO_4 oder durch Elektrolyse der Moleküle des Wassers frei werden [3]), ist

---

1) Richarz, loc. cit. 923.

2) Hierbei ist bemerkenswerth, dass die grüne Modification des Chromalauns nur sehr langsam Chromsäure bildet. Liess man ein und denselben Strom (von 4 Bunsen'schen Chromsäure-Elementen) durch eine kalt gesättigte violette und eine gleich concentrirte grüne Lösung des Chromalauns gehen, wobei in beiden Lösungen die Pole durch Pergamentpapier getrennt waren (an jeder Anode befanden sich 15 ccm der betreffenden Lösung), so war die Oxydation zu Chromsäure in der violetten Modification schon nach 2 Stunden vollendet, während in der grünen Lösung erst nach 15 Stunden ein schwacher Stich in's Gelbe sich bemerkbar machte.

3) Wahrscheinlich ist das Letztere der Fall, denn wäre das Anion SO_4, so müsste sich dasselbe an einer Anode von Blei einfach mit einem Atom des Metalls zu $PbSO_4$ vereinigen. Statt dessen entsteht die höchste Oxydstufe PbO_2.

für die vorliegende Frage nicht von Belang. Jedenfalls geht aus der Thatsache, dass Wasserstoffhyperoxyd nicht, wie PbO_2, primär an der Anode entsteht, hervor, dass Wasser durch Sauerstoffatome nicht oxydirbar ist, auch nicht durch solche, die sich angeblich aus der Ueberschwefelsäure ablösen sollen.

Wasserstoffhyperoxyd — ich bin genöthigt, das hier nochmals zu wiederholen — kann schon deshalb nicht durch Oxydation von Wasser entstehen, weil es durch alle irgend kräftigen Oxydationsmittel rasch, meist sofort, zerstört wird [1]. Es wirkt durch seinen nur schwach gebundenen Wasserstoff ungefähr so energisch reducirend, wie Palladiumwasserstoff, und ist durch seine leichte Oxydirbarkeit sogar befähigt, andere Körper vor den Angriffen activen Sauerstoffs vollkommen zu schützen. Trägt man z. B. in Wasserstoffhyperoxyd, das durch Indigosulfosäure deutlich gebläut ist, Manganhyperoxydhydrat in kleinen Portionen ein, so wird zunächst nur das Wasserstoffhyperoxyd und erst, wenn dieses vollständig zerstört ist, endlich auch die Indigosulfosäure oxydirt.

Und nun soll in der Ueberschwefelsäure ein Oxydationsmittel gefunden sein, welches Wasser, diesen gegen alle sonstigen Oxydationsmittel indifferenten Körper, oxydirt, dagegen das so leicht oxydirbare Wasserstoffhyperoxyd nicht nur intact lässt, sondern sogar seine Entstehung bewirkt! Je grösser das Oxydationsvermögen eines Körpers ist, desto energischer wird er Wasserstoffhyperoxyd zerstören und wenn sich letzteres neben Ueberschwefelsäure unzersetzt erhält, so ist dies ein Beweis mehr, dass diese Säure ein schwaches Oxydationsvermögen besitzt. Es wäre wahrlich gerathen, von der mit der chemischen Natur des Wasserstoffhyperoxyds unverträglichen Hypothese seiner Entstehung durch Oxydation von Wasser endlich ein für allemal abzusehen.

Dagegen ist wohl die Annahme berechtigt, dass wie in allen bisher von mir untersuchten Fällen, auch im vorliegenden das Wasserstoffhyperoxyd aus der Vereinigung von molecularem Sauerstoff und Wasserstoff hervorgeht. Aller Wahrscheinlichkeit nach enthält die Ueberschwefelsäure molecularen Sauerstoff, denn ihre, von Berthelot [2] beobachtete Eigenschaft, bei Gegenwart von Platinschwarz unter Sauerstoffentwicklung rasch zu zerfallen, ist charakteristisch für die Sauerstoffmolekülverbindungen, z. B. die Hyperoxyde (Holoxyde [3]) des Wasserstoffs, der Alkali- und Erdalkalimetalle [4]).

[1]) Traube, diese Berichte XVIII, 1885.

[2]) Berthelot, Ann. chim. phys. Ser. V, 14, 345.

[3]) M. Traube, diese Berichte XIX, 1116.

[4]) Berthelot selbst meint, dass sich die Ueberschwefelsäure in Folge ihres geringen Oxydationsvermögens dem Wasserstoffhyperoxyd nahe stellt. Chem. Centralbl. 1878, 92.

Die weit kräftiger oxydirenden, atomistischen Sauerstoff enthaltenden Körper, wie Uebermangansäure, Chromsäure u. s. w. sind gegen Platinschwarz völlig indifferent.

Nach dieser Annahme bildet sich Ueberschwefelsäure, indem sich ein an der Anode nascirendes Sauerstoffatom mit einem in der Schwefelsäure enthaltenen, zu einem Molekül vereinigt, etwa in folgender Weise:

$$2\,SO_4H_2 + O = S_2O_6(O_2)H_2 + H_2O.$$

Die Ueberschwefelsäure aber würde dann unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zerfallen:

$$S_2O_6(O_2)H_2 + 2\,H_2O = 2\,SO_4H_2 + (O_2)H_2.$$

Es erklärt sich nach dieser auch im Uebrigen kaum anfechtbaren Annahme ohne Schwierigkeit, weshalb Wasserstoffhyperoxyd an der Anode nicht primär auftritt.

II.

Hr. Richarz bestreitet auch, dass Wasserstoffhyperoxyd die Verbindung eines Sauerstoffmoleküls mit Wasserstoff ist, und zwar richten sich seine Einwürfe gegen untergeordnete Consequenzen dieser Theorie.

So hatte ich aus einigen Erscheinungen die Folgerung abgeleitet, dass die Atome im Sauerstoffmolekül des Wasserstoffhyperoxyd mit ihren beiden Valenzen nicht so fest an einander geknüpft sind, wie im freien Sauerstoffmolekül. Damit soll ich aber, nach Hrn. Richarz, »doch mindestens einen Bruchtheil einer Affinität ihrer Bindung wieder aufgeben«. Bekanntlich aber hat die Valenz nichts mit der Intensität der Anziehung zu thun. Obgleich Chlor den Wasserstoff kräftiger bindet, als Jod, so hat doch kein Chemiker bisher daran gedacht, dem Jod eine »um einen Bruchtheil« geringere Werthigkeit zuzuschreiben, als dem Chlor.

Davon abgesehen, kann ich zu meinen Gunsten die Auslegung anführen, die man der Thatsache, dass Phosphorpentachlorid durch Erhitzen 2 Atome Chlor verliert, gegeben hat. Man ist nicht genöthigt, hieraus zu folgern, dass 2 Atome Chlor schwächer gebunden sind, als die übrigen 3, sondern man kann annehmen, dass in Phosphorpentachlorid die 5 Cl gleich stark, jedoch nicht mit derselben Kraft angezogen werden, als die 3 Cl in Phosphorpentachlorid, dass also das Hinzutreten neuer Bindungen die Intensität der bereits vorhandenen abschwächt.

Aus der von mir angenommenen Constitution des Wasserstoffhyperoxyd hatte ich ferner die Folgerung abgeleitet, dass nur solche Hyperoxyde (darunter verstehen die Chemiker bekanntlich nur die höheren Oxyde der Metalle, soweit sie nicht Säuren sind und auf

diese Hyperoxyde allein bezog sich, wie ich ausdrücklich bemerkte, meine Folgerung) mit verdünnten Säuren Wasserstoffhyperoxyd liefern können, die eine gerade Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten. Hr. Richarz dehnt diese Folgerung ohne Weiteres auch auf die Säure eines nicht metallischen Elements aus und da S_2O_7 Wasserstoffhyperoxyd liefert, so soll »dieses Verhalten in schroffem Widerspruch mit den Consequenzen der Traube'schen Theorie stehen«. Das Anhydrid S_2O_7 hat aber Berthelot nur durch Einwirkung elektrischer Entladungen auf schweflige Säure und Sauerstoffgas erhalten. Die durch Elektrolyse dargestellte Ueberschwefelsäure dagegen muss, da Wasser hierbei nicht ausgeschlossen ist und sie nach Berthelot[1]) auch Salze bildet, nothwendig Wasserstoff enthalten und ist aller Wahrscheinlichkeit nach $= S_2O_8H_2$. Selbstverständlich kann kein Gewicht darauf gelegt werden, dass sie nunmehr eine gerade Anzahl Sauerstoffatome enthält, aber jedenfalls liegt es auf der Hand, dass eine solche Säure zu einem Gegenbeweis nicht verwerthet werden kann, da sie ein drittes Element — Wasserstoff — als nothwendigen Bestandtheil enthält.

Aber selbst dann, wenn (was bis jetzt nicht geschehen) ein Holoxyd[2]) mit ungerader Sauerstoffatomzahl entdeckt werden sollte, so hätte ich mich höchstens in einer aus der Theorie gezogenen Folgerung geirrt, die Theorie selbst aber bliebe völlig unberührt. Dass die Ueberschwefelsäure bei ihrem hohen Sauerstoffgehalt neben molekularem auch atomistischen Sauerstoff enthalte, nehme ich, wie oben auseinander gesetzt wurde, selbst an, ohne dass die Theorie dadurch Eintrag erleidet.

Die an sich nebensächlichen Einwendungen des Hrn. Richarz zerfallen somit in nichts.

III.

Als weiteren Beweis für die Structur des Wasserstoffhyperoxyd möchte ich im Anschluss an meine frühere Abhandlung über diesen Gegenstand hier noch hervorheben, dass die Hyperoxyde des Wasserstoffs, der Alkali- und Erdalkalimetalle, des Zinks, Cadmiums, Kupfers sich chemisch durchaus anders verhalten, als die Hyperoxyde des Blei's, Silbers, Mangans, Nickels, Kobalts u. s. w. Denn es werden

1) nur die, mit Wasserstoffhyperoxyd gleiche Reactionen gebenden Metallhyperoxyde der ersteren Gruppe (die Holoxyde) durch Säuren unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zersetzt.

---

[1]) Berthelot, Chem. Centralbl. 1878, 92.

[2]) Holoxyde nenne ich diejenigen Hyperoxyde, die molekularen Sauerstoff enthalten und mit Säuren Wasserstoffhyperoxyd geben. (Traube, diese Berichte XIX, 1116.)

2) die Hyperoxyde der zweiten Gruppe können sämmtlich erhalten werden durch Behandlung der Oxyde oder Hydroxyde mit Oxydationsmitteln in alkalischer Lösung. Die Holoxyde werden dadurch zerstört.

3) Die Holoxyde besitzen ein kräftiges Reductionsvermögen; die zweite Gruppe ist gegen Oxydationsmittel indifferent.

Die beiden Gruppen sind also zweifellos verschieden constituirt und die bisherige Annahme, dass Wasserstoffhyperoxyd ein höheres Oxyd von der Structur H . O . O . H sei, ist falsch, weil damit die Constitution beider Gruppen, im Widerspruch mit den Thatsachen, für identisch erklärt wird.

Brodie hat vergeblich die Identität nachzuweisen versucht. Wasserstoffhyperoxyd galt ihm, was inzwischen längst widerlegt ist, als ein stark oxydirender Körper, der selbst an die Uebermangansäure 1 Atom Sauerstoff abgebe, das sich mit einem Atom Sauerstoff dieser Säure zu einem Molekül vereinige. Diese Hypothese aber ist schon deshalb unhaltbar, weil sie unerklärt lässt, weshalb nicht auch Blei- und Manganhyperoxyd die Uebermangansäure in derselben Weise reduciren. Ueberdies habe ich nachgewiesen, dass der bei Behandlung von Wasserstoffhyperoxyd mit Oxydationsmitteln frei werdende Sauerstoff schon im Entstehungsmoment passiv ist, demnach als Sauerstoffmolekül schon vor der Reaction vorhanden gewesen sein muss [1]).

Schoenbein kam dem wahren Sachverhalt in sofern näher, als er in den zwei verschiedenen Hyperoxydgruppen verschiedene Modificationen des Sauerstoffs annahm, aber seine Hypothese musste fallen, als sich die Nichtexistenz des Antozons herausstellte. In Folge dessen ist man wieder zu der Annahme, dass sämmtliche Hyperoxyde gleich constituirt sind, zurückgekehrt, aber nur aus dem Grunde, weil man ausser Stande war, die Verschiedenheit der Reactionen der beiden Gruppen zu erklären. Es wurde gehofft, dass die Zukunft diese Erklärung bringen werde [2]). Erst durch Ermittlung der Thatsache, dass Wasserstoffhyperoxyd nur dann entsteht, wenn molecularer Sauerstoff sich mit Wasserstoff verbindet, war das Räthsel gelöst. Wasserstoffhyperoxyd und die übrigen Holoxyde enthalten molecularen, die eigentlichen Hyperoxyde (der zweiten Gruppe) atomistischen Sauerstoff. Wasserstoffhyperoxyd ist Oxydationsmitteln gegenüber ein einfach reducirender Körper und zwar ist es der nur schwach an das Sauerstoffmolekül gebundene Wasserstoff, von dem die Reductionswirkung ausgeht. Die Sauerstoffatome im Wasserstoffhyperoxyd sind demnach, wie im freien Gasmolekül,

---

[1]) M. Traube, diese Berichte XIX, 1113.

[2]) Geuther, Ann. Chem. Pharm. 224, 213.

durch ihre beiden Valenzen mit einander verbunden, so dass die Structur des Wasserstoffhyperoxyds nur $H . \overset{II}{\underline{|O = O|}} . H$ sein kann.

Im engen Zusammenhang mit dieser Constitution des Wasserstoffhyperoxyds hat die Lehre von der Verbrennung wesentliche Aenderungen erfahren. Unter Andern verbrennt der Wasserstoff in Glühhitze nicht, wie bisher angenommen wurde, direct zu Wasser, sondern zunächst zu Wasserstoffhyperoxyd [1]).

Der früher dunkle Process der langsamen Verbrennung [2]) (Autoxydation) wurde aufgehellt. Nicht Sauerstoff-, sondern Wassermoleküle werden hierbei gespalten, mit deren Wasserstoff sich die unzerlegten Sauerstoffmoleküle vereinigen und diese Bildung von Wasserstoffhyperoxyd erfolgt selbst dann, wenn oxydirbare Körper zugegen sind, die, entgegen den früheren Ansichten, hierbei intact bleiben [3]).

Der Elektrolyse wurde die unerwartete Thatsache zugeführt, dass Wasserstoffhyperoxyd auch an der Kathode entsteht [4]).

Es ergab sich ferner, dass das Sauerstoffmolekül in seinen zahlreichen Verbindungen allemal 2 Werthigkeiten anderer Elemente sättigt, sich demnach wie ein zweiwerthiges Atom verhält [5]).

Endlich wurde nachgewiesen, dass auch andere Elemente, wie Aluminium, Eisen, Chrom, Kupfer u. s. w. als geschlossene Moleküle mit selbstständiger Werthigkeit in Verbindungen eintreten können und hierdurch die Erscheinungen hervorrufen, die zu der Annahme der Veränderlichkeit der Atomvalenz geführt haben [6]).

---

[1]) Traube, diese Berichte XVIII, 1899. — Sitzungsber. Akad. Berlin 1887, S. 1048.

[2]) Traube, diese Berichte XV, 666 und XVIII, 1877.

[3]) Traube, diese Berichte XV, 664 und XVI, 131.

[4]) Traube, diese Berichte XV, 2434.

[5]) Traube, diese Berichte XIX, 1115.

[6]) Traube, diese Berichte XIX, 1117.

685. Moritz Traube: Berichtigung.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Hrn. Richarz[1]) soll Hr. Hoppe-Seyler in der Zeitschr. für physiolog. Chem. II, 25 zuerst darauf aufmerksam gemacht haben, dass Wasserstoffhyperoxyd nicht nur durch Oxydation von Wasser, sondern auch durch Vereinigung von Wasserstoff mit molecularem Sauerstoff, nach Gleichung $2H + O_2 = H_2O_2$, entsteht.

Indess habe ich jene (von mir herrührende) Gleichung weder auf der citirten Seite, noch in der ganzen Abhandlung des Hrn. Hoppe-Seyler zu finden vermocht, der im Gegentheil auf der Seite vorher die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf indifferenten Sauerstoff ausdrücklich durch Oxydation von Wasser erklärt[2]).

Ueberdies sagt Hr. Hoppe-Seyler selbst in einer späteren Notiz[3]):

»Von Traube wurde die Hypothese aufgestellt, dass der »nascirende Wasserstoff mit indifferentem Sauerstoff zu Wasser-»stoffhyperoxyd sich vereinige .... Die Hypothese oder, »wenn man will, Theorie von Traube ist unhaltbar.«

Hr. Hoppe-Seyler ist demnach nicht der Autor, sondern der entschiedene Gegner dieser von mir zuerst ausgesprochenen und durch zahlreiche Versuche begründeten Theorie[4]).

---

686. Aug. Knop: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Anilin.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 10. December 1887.)

Nachdem die Entstehung eines krystallisirenden Körpers bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Anilin von Hrn. Prof. Naumann beobachtet worden war, übertrug mir Letzterer die nähere Untersuchung.

---

[1]) Richarz, Wiedemann's Annalen 31, 913.

[2]) Zeitschr. für physiolog. Chem. II, 24. »Auch das (durch nascirenden Wasserstoff aus dem Sauerstoff freigemachte) O-Atom wird, wenn es keine anderen oxydablen Stoffe vorfindet, entweder H_2O_2 oder O_3 mit Wasser oder indifferentem Sauerstoff bilden«.

[3]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. für physiolog. Chem. X, 36.

[4]) Traube, diese Berichte XV, 222. 667. 2430.

Erhitzt man Phosphorpentasulfid mit Anilin, so tritt unter Aufschäumen eine heftige Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Bei den Versuchen wurde die Temperatur nicht über 150° gesteigert. Die nach der Reaction zurückbleibende Schmelze wurde mit überhitztem Wasserdampf von noch anhaftendem Anilin befreit und dann aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Die scharf ausgebildeten monoklinen Krystalle schmelzen bei 153°. Gemäss den Analysen verläuft die Umsetzung nach der Gleichung:

$$6\,C_6H_5NH_2 + P_2S_5 = 2(C_{18}H_{18}N_3)PS + 3\,H_2S.$$

Eine ausführliche Mittheilung über vorbezeichnete Verbindung und ihre Umsetzungsproducte, sowie die Bestimmung des Verhältnisses derselben zu einem von Chevrier[1]) durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Anilin erhaltenen und Phenylsulfotriphosphamid genannten Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung, der aber nach Dessen Angaben amorph ist und schon bei 78° schmilzt, behalte ich mir vor.

---

687. Arthur Weinberg: Ueber die Umlagerung der β-Naphtylaminsulfosäuren.

(Eingegangen am 23. December.)

Von Dahl[2]) ist zuerst beobachtet worden, dass unter gewissen Bedingungen die β-Naphtylamin-γ-sulfosäure in isomere Säuren übergeht. In der Patentschrift, welche die Bildung jener Säure zum Gegenstand hat, ist u. A. bemerkt:

> »Erwärmt man länger, als zum Sulfiren nothwendig ist, so wird die Ausbeute an unserer neuen (γ-)Naphtylaminsulfosäure geringer, während sich mehr Brönner'sche und leicht lösliche β-Naphtylaminsulfosäure bildet.«

Neuerdings haben nun Bayer und Duisberg[3]) angegeben, dass beim Erhitzen von β-Naphtylamin-γ-sulfosäure mit Schwefelsäure in glatter Weise eine neue, die sogenannte β-Naphtylamin-δ-sulfosäure, entstehe. Sie sagen hierüber:

> »Wir stellten uns reine β-Naphtylamin-γ-sulfosäure nach Dahl her, trugen diese in concentrirte 66er auf 160° erhitzte

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1868, 569.

[2]) D. R.-P. Nr. 29084 vom 2. März 1884.

[3]) Diese Berichte XX, 1431.

Schwefelsäure ein und erhielten nach etwa $1^1/_2$ stündiger Einwirkung eine Sulfosäure, welche sich in allen Eigenschaften mit der δ-Säure identisch erwies.«

Die Umlagerung der β-Naphtylamin-α-sulfosäure in die δ-Säure soll in gleicher Weise glatt vor sich gehen[1]).

Von vornherein ist die Annahme naheliegend, dass sich die Umlagerung der Naphtylaminsulfosäuren in der Weise vollzieht, dass zunächst eine Abspaltung der Sulfogruppe unter Anlagerung von Wasser stattfindet:

$$C_{10}H_6\begin{cases} SO_3 \\ NH_3 \end{cases} + H_2O = C_{10}H_7 . NH_3 . SO_4H ,$$

und das entstandene Naphtylaminsulfat von neuem sulfirt wird; hierfür spricht auch die Thatsache, dass bei der Einwirkung von wasserfreier oder anhydridhaltiger Schwefelsäure auf die α- und γ-Sulfosäure des β-Naphtylamins Disulfosäuren erhalten werden, in denen die eine Sulfogruppe die ursprüngliche Stellung beibehalten zu haben scheint[2]). Wenn aber Naphtylaminsulfat intermediär gebildet wird, so war zu erwarten, dass schliesslich das gleiche Säuregemisch entstehen müsste, welches sich beim Sulfiren des Naphtylaminsulfats selbst bildet. Dem widersprachen aber die Angaben von Bayer und Duisberg, welche nur eine Säure erhalten haben.

Ich habe deshalb die bezüglichen Versuche wiederholt. Die Ausgangsmaterialien waren reine β-Naphthylamin-α- und γ-Sulfosäure die, wie aus allen Eigenschaften und den daraus dargestellten Farbstoffen hervorging, frei von Brönner'scher ($\beta_1\beta_3$)-Säure waren Beide wurden genau nach der gegebenen Vorschrift in 3 Theil Schwefelsäure eingetragen, die zuvor auf 160° C. erwärmt war. Au dieser Temperatur blieben die Mischungen $1^1/_2$ Stunden. In beide Fällen hatte sich das gleiche Reactionsproduct gebildet, nämlich ei Gemisch, das bedeutend mehr als die Hälfte $\beta_1\beta_3$-Säure, danebe $\beta_1\beta_4$-Säure enthielt. Diese Zusammensetzung besitzt aber auch da Reactionsproduct, welches beim Sulfiren des β-Naphtylaminsulfat entsteht. Es scheint also die vorübergehende Bildung des β-Naphty aminsulfats in der Schmelze in der That stattgefunden zu haben.

Die widersprechende Angabe von Bayer und Duisberg erklä sich dadurch, dass dieselben ein Gemisch der $\beta_1\beta_3$- und $\beta_1\beta_4$-Naphty aminsulfosäure für einen einheitlichen Körper gehalten haben. E sei mir gestattet, darauf hinzuweisen, dass Schultz[3]) meine A

[1]) Patent-Anmeldung F. 3077 und F. 3104.

[2]) D. R.-P. 35019.

[3]) Diese Berichte XX, 3158.

gaben[1]) in diesem Punkte vollständig bestätigt hat. Auch Schultz ist die Trennung der isomeren Säuren durch die vorgeschriebene »mehrmalige Wiederholung des Auskochens mit Wasser« nicht gelungen, und zwar bemerkt er:

> »Die Trennung der beiden Isomeren ist zwar eine etwas mühsame Arbeit, trotzdem gelingt dieselbe schliesslich bei öfters wiederholtem Umkrystallisiren aus lauwarmem (nicht kochendem) Wasser.«

Ich habe natürlich nie bezweifelt, dass nach Kenntniss der Eigenschaften der reinen $\beta_1\beta_4$-Säure sich eine Methode finden lassen werde, um diesen Körper aus der δ-Säure zu isoliren. Die Gegenwart der $\beta_1\beta_4$-Säure in der δ-Säure ist von mir ausdrücklich hervorgehoben worden, was Schultz übersehen zu haben scheint. Vergleicht man meine Angaben mit den Resultaten von Schultz, so findet sich in allen wesentlichen Punkten Uebereinstimmung und es erscheint unverständlich, wie Schultz behaupten kann, meine Arbeit sei dazu angethan, »Verwirrung« anzurichten. Nachdem ich gefunden hatte, dass, entgegen den Angaben von Bayer und Duisberg, deren Deltapurpurin 5 B ein Gemisch ist, das fast ausschliesslich aus Derivaten der Brönner'schen Säure besteht, dass die vorgeschriebenen Reinigungsmethoden für die δ-Säure, nämlich Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren des Barytsalzes, nicht zu einem einheitlichen Körper führen, dass selbst die Angaben über Wassergehalt, Löslichkeit und Krystallform dieses Barytsalzes mit meinen Beobachtungen über das Barytsalz der $\beta_1\beta_4$-Säure nicht übereinstimmen, war der Schluss, dass Bayer und Duisberg eine reine Substanz nicht in Händen gehabt haben, vollauf berechtigt. Meine vorstehende Untersuchung über die Umlagerung der β-Naphtylaminsulfosäuren bestätigt wiederum, dass Bayer und Duisberg das Gemisch von etwa gleichen Theilen $\beta_1\beta_4$- und $\beta_1\beta_3$-Säure als δ-Säure bezeichnet haben.

Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans & Co. Mainkur, im December 1887.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2909.

688. A. Kossel: Ueber das Adenin III[1]).

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.)

(Eingegangen am 27. December.)

Salpetersaures Adenin bildet zierliche, sternförmig gruppirte Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel $C_5H_5N_5, HNO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ entspricht. Die Analysen des krystallwasserfreien Salzes ergaben:

Berechnet		Gefunden		
für $C_5H_5N_5 . HNO_3$		I.	II.	
C_5	30.30	30.37	—	pCt.
H_6	3.03	3.39	—	»
N_6	42.42	—	42.78	»

Das Krystallwasser geht bei einer 100° nur wenig übersteigenden Temperatur sehr langsam fort.

Berechnet		Gefunden		
für $C_5H_5N_5, HNO_3 + \frac{1}{2} H_2O$		I.	II.	III.
H_2O	4.34	4.26	4.19	4.56 pCt.

1 Theil des trockenen Nitrates löst sich in 110.6 Theile Wasser.

Salzsaures Adenin. Die Krystalle dieser Verbindung sind nach gütiger Mittheilung des Hrn. Dr. R. Scheibe »durchsichtig, theilweise stark glänzend, mit dem Axenverhältniss:

$$a : b : c = 2.0794 : 1 : 1.8127$$

$$\beta = 61^0\, 40'$$

Beobachtet wurden die Formen:

$$\infty P \bar{\infty},\ oP,\ \infty P,\ \infty P\grave{2},\ + P \bar{\infty},\ - mPn\, (- \tfrac{1}{2} P\acute{\tfrac{5}{2}}).«$$

Berechnet		Gefunden		
für $C_5H_5N_5, HCl$		I.	II.	
C_5	34.98	34.83	—	pCt.
H_6	3.50	3.70	—	»
Cl	20.70	—	20.63	»

Die Bestimmung des Krystallwassergehalts ergab:

Berechnet		Gefunden	
für $C_5H_5N_5, HCl + \frac{1}{2} H_2O$		I.	II.
H_2O	4.98	4.52	5.20 pCt.

1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich in 41.9 Theilen Wasser

[1]) Vergl. diese Berichte XVIII, 79 und 1928, ferner Zeitschr. für physiol. Chemie Bd. X, S. 250. Ausführliche Mittheilung dieser Untersuchungen erfolgt in der Zeitschrift für physiol. Chemie, herausgegeben von Hoppe-Seyler Bd. XII.

Platindoppelsalze. Auf Zusatz einer verdünnten Lösung von Platinchlorid zu einer verdünnten Lösung des salzsauren Adenins erhält man das in Nadeln krystallisirende Salz $(C_5H_5N_5, HCl)_2PtCl_4$.

Berechnet	für $(C_5H_5N_5, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	II.	
C_{10}	17.59	17.45	—	pCt.
H_{12}	1.76	2.71	—	»
Pt	28.92	—	28.86	»

Wird eine concentrirte Lösung dieses Salzes längere Zeit gekocht, so trübt sie sich unter Abscheidung eines hellgelben Pulvers, welches die Zusammensetzung $C_5H_5N_5, HCl, PtCl_4$ zeigt.

Berechnet	für $C_5H_5N_5, HCl, PtCl_4$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_5	11.74	12.06	—	—	—	pCt.
H_6	1.17	1.26	—	—	—	»
N_6	13.70	—	13.98	—	—	»
Pt	38.64	—	—	38.79	38.83	»

Silberverbindungen. Fügt man zu einer heissen ammoniakalischen Lösung des Adenins eine ammoniakalische Silberlösung in dem Verhältniss, dass ein Atom Silber auf ein Molekül Adenin kommt, so erhält man die Verbindung $C_5H_4N_5Ag$ in Form eines amorphen Niederschlags.

	Ber. für $C_5H_4N_5Ag$	Gefunden
Ag	44.63	45.14 pCt.

Auf Zusatz eines grossen Ueberschusses der Silberlösung fällt ein Niederschlag von der Zusammensetzung $C_5H_5N_5, Ag_2O$ [1]).

	Ber. für $C_5H_5N_5, Ag_2O$	Gefunden
Ag	58.85	58.75 pCt.

Acetyladenin wurde durch Erhitzen trockenen Adenins (1 g) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (15 g) dargestellt. Das Product krystallisirt in kleinen, weissen Blättchen oder Schüppchen und kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Berechnet	für $C_5H_4N_5(CH_3CO)$	Gefunden I.	II.	
C_7	47.46	47.02	—	pCt.
H_7	3.95	4.25	—	»
N_5	39.54	—	39.28	»

Das Acetyladenin löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser oder Alkohol, es ist löslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Bei 260° schmilzt die Substanz noch nicht.

---

[1]) In der früheren Mittheilung (diese Berichte XVIII, 1928) findet sich in Folge eines Versehens diese Formel unrichtig angegeben.

Benzoyladenin. Trocknes gepulvertes Adenin wurde mit der 3 bis 4fachen Menge Benzoësäureanhydrid über freiem Feuer vorsichtig erwärmt, das Adenin löst sich in dem geschmolzenen Anhydrid völlig auf. Die beim Erkalten erstarrte Masse wird in warmem Alkohol gelöst, die Lösung mit Aether gefällt, der mit Aether gewaschene Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das Benzoyladenin scheidet sich in Form dünner, glänzender, centimeterlanger Nadeln ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 234—235°.

Ber. für $C_5H_4N_5$ (C_6H_5CO)		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{12}	60.25	59.97	—
H_9	3.76	3.87	—
N_5	29.29	—	29.56.

Die Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol und fällt beim Erkalten krystallisch aus. Sie ist löslich in verdünnten Säuren und in Ammoniak. Das Benzoyladenin ist sehr beständig, beim Kochen mit Salzsäure wird es nur langsam zersetzt.

Das Adenin ist gegen die Einwirkung von Säuren, Alkalien und Oxydationsmitteln sehr widerstandsfähig, hingegen wird es durch Reduction in saurer Lösung leicht zersetzt. Das Benzoyladenin verhält sich ebenso.

Erhitzt man Adenin längere Zeit mit Zink und Salzsäure oder mit Eisen und Essigsäure auf dem Wasserbade, so entsteht aus demselben ein Reductionsproduct, dessen Reindarstellung mir bisher nicht gelungen ist. Dieses Product geht in alkalischer Lösung schnell, in neutraler langsam durch Sauerstoffaufnahme in eine braunschwarze Substanz über, welche ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach als Azulminsäure bezeichnet werden muss. Das Hypoxanthin verhält sich ebenso. Diese Reaction ist zum Nachweis des Adenins und Hypoxanthins zu verwerthen. Man erhitzt die zu prüfende Substanz ungefähr eine Viertelstunde im Reagensglase mit Zink und Salzsäure im Wasserbade, übersättigt mit Natronlauge und erwärmt. Es stellt sich eine anfangs rothbraune, später braunschwarze Färbung ein.

Herrn Dr. Oscar Schultz, dessen werthvolle Unterstützung mir bei diesen Untersuchungen zu Theil wurde, statte ich meinen besten Dank ab.

689. H. B. Hill; Notiz über die Furfuracrylsäure.

(Eingegangen am 27. December.)

Die im letzten (15.) Hefte der Berichte S. 2811 von Hrn. Markwald veröffentlichte Mittheilung »Zur Kenntnis der Furfuranverbindungen« enthält die Bemerkung, dass es dem Verfasser nicht gelungen ist, durch die Anlagerung von Halogenen oder Halogenwasserstoffsäuren an die Furfuracrylsäure irgend welche zur Untersuchung geeignete Producte zu erhalten. Vor einiger Zeit haben die Herren H. B. Gibson und C. F. Kahnweiler auf meine Veranlassung das Studium der Furfuracrylsäure in diesem Laboratorium aufgenommen und durch die Einwirkung von Brom unter geeigneten Bedingungen ein gut krystallisirendes Product aus derselben erhalten, welchem die Formel $C_7H_5Br_3O_3$ zukommt. (Br ber. 63.66, gef. 63.78). Dieser Körper wird von Wasser sofort zersetzt und ein Dibromfurfuräthylen (Br ber. 63.49, gef. im Mittel 63.26) unter Kohlensäureentwicklung gebildet. Eine in schönen langen Nadeln krystallisirende Monobromfurfuracrylsäure (Br ber. 36.86, gef. 37.13) lässt sich leicht aus demselben erhalten, sowie auch eine Dibromfurfuracrylsäure, welche jedoch noch nicht in vollkommen reinem Zustande erhalten worden ist.

Vorstehende Notiz soll nun den oben genannten Herren das Recht auf Fortsetzung ihrer Versuche in dieser Richtung sichern.

Harward College Cambridge, U. S. A., den 10. December 1887.

---

690. A. F. Holleman: Ueber die Einwirkungsproducte von Salpetersäure 1.4 spec. Gewicht auf Acetophenon.

(Eingegangen am 27. December.)

Vor einiger Zeit wurde von mir ein Einwirkungsproduct von Salpetersäure, spec. Gewicht 1.4, auf *p*-Tolylmethylketon untersucht[1]). Diese schön krystallisirende, bei 125° schmelzende stickstoffhaltige Verbindung, welche identisch war mit dem angeblichen β-Nitrocymol Fittica's, zeigte einige eigenthümliche Reactionen: mit Kali oder mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt gab sie *p*-Toluylsäure; bei der Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub wurde der Stickstoff

[1]) Recueil d. trav. d. chim. Pays Bas t. 6, 60; auch diese Berichte XX, 373 Ref.

ganz abgespalten und es bildete sich das *p*-Ditolyläthylendiketon $(CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_2 .)_2$, welches inzwischen auch von Claus und Schlarb beschrieben[1]) worden ist.

Es schien von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob die beim *p*-Tolylmethylketon aufgefundene Reaction auch für ähnlich constituirte Körper galt; das Acetophenon, als einfachster Repräsentant der gemischt aromatischen und fetten Ketone, wurde daher zunächst in dieser Beziehung untersucht. In der That wurde hieraus eine ganz ähnliche Verbindung gewonnen.

Ihre Darstellung ist sehr einfach. Zu 80 g rother Salpetersäure vom angegebenen specifischen Gewicht werden auf einmal 10 g Acetophenon gefügt und nun im Wasserbad, unter zeitweiligem Schütteln, auf 30—40° erwärmt. Wenn das Acetophenon sich gelöst hat, nimmt man den Kolben aus dem Wasserbad und überlässt ihn sich selbst. Nach einiger Zeit treten rothe Dämpfe auf und trennt sich die Flüssigkeit wieder in zwei Schichten. Falls während dieser Phase des Processes die Temperatur etwa über 50° steigt, wird gekühlt; meistens ist dies aber unnöthig. Nach 1—2 Tagen ist die obere Schicht fest und krystallinisch geworden. Sie wird mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgekocht. Es bleibt dabei eine weisse Substanz zurück, Schmp. 177—179°, Ausbeute etwa 7—8 pCt. vom angewandten Acetophenon. Sie ist stickstoffhaltig und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Aus Eisessig lässt sie sich in feinen sternförmig gruppirten Nädelchen erhalten.

Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine öldurchtränkte Krystallmasse, welche nach einigen Krystallisationen aus derselben Flüssigkeit ganz weiss und in schönen Krystallen gewonnen wird vom Schmelzpunkt 87°. Es ist dieser Körper das Homologe vom angeblichen β-Nitrocymol. Ausbeute ziemlich gut. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Petroleumäther, unlöslich in Wasser.

Analysen (im offenen Rohr):

	Gefunden					Ber. für $C_8H_5NO_2$
C	65.64	65.23	65.44	—	—	65.31 pCt.
H	3.57	3.67	3.50	—	—	3.40 »
N	—	—	—	9.7	9.8	9.52 »

Dieses Resultat war einigermaassen überraschend, da früher für die Verbindung aus Tolylmethylketon die empirische Formel $C_9H_8NO_2$ gefunden wurde, das nächst niedere Homologe also $C_8H_6NO_2$ sein müsste. Da meine früheren Analysen alle im Bajonnetrohr ausgeführt wurden, so konnte dies vielleicht die Ursache sein, dass ein Plus

[1]) Diese Berichte XX, 1377.

an Wasserstoff gefunden wurde. Es wurde also jetzt das angebliche β-Nitrocymol im offenen Rohr analysirt und nun gefunden:

	Gefunden		Ber. für $C_9H_7NO_2$	Ber. für $C_9H_8NO_2$[1]
C	67.5	67.05	67.08	66.66 pCt.
H	4.6	4.3	4.35	4.94 »

Die Verbindung $C_8H_5NO_2$ zeigt nun ganz analoge Reactionen, wie $C_9H_7NO_2$. Mit Kali oder mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich unter denselben, bei dem letzteren angegebenen Erscheinungen Benzoësäure: Schmelzpunkt der sublimirten Substanz 120°; Silbersalz mit 47.4, 47.2 Ag; berechnet 47.2 Ag. Bei der Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub entsteht Diphenyläthylendiketon, welches von Claus und Werner a. a. O. schon beschrieben worden ist. Der Schmelzpunkt dieser Substanz wurde aber bei 143°, statt bei 140° gefunden.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	81.25	80.67 pCt.
H	5.95	5.89 »

Zur näheren Charakterisirung dieser Substanz als Diketon 1.4 wurde sie nach der Knorr'schen Methode[2]) in ein Pyrrolderivat, also in α-α'-Diphenylpyrrol umgewandelt. Weisse Krystallblättchen von prachtvollem Glanz, leicht löslich in Alkohol und Aether; durch Salzsäure roth werdend.

Stickstoffbestimmung:

	Gefunden	Berechnet
N	6.9	6.4 pCt.

Die Verbindung von der empirischen Formel $C_8H_5NO_2$, aus Acetophenon entstehend und die oben beschriebenen Umsetzungen erleidend, muss darnach noch die Benzoylgruppe enthalten. Ausserdem wurde früher für das angebliche Nitrocymol die doppelte empirische Formel als 1 Molekül vorstellend wahrscheinlich gemacht, so dass also auch das Molekül der hier beschriebenen Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O_4$ sein würde. Diese Formel wäre deshalb aufzulösen in

$$C_6H_5 . CO . (C_2N_2O_2) CO . C_6H_5 ,$$

worin die Structur der mittleren Gruppe $(C_2N_2O_2)$ jetzt wieder fraglich geworden ist, nachdem sich nun herausgestellt hat, dass die empirische Formel der Verbindung 1 Wasserstoffatom weniger enthält, wie früher angenommen wurde. Dass übrigens die Structur der mittleren Gruppe nicht C(NOH) . C(NOH) sein kann, wie anfangs angenommen wurde,

---

[1]) v. Gerichten hat früher (diese Berichte II, 1092) auch Analysen dieser Substanz mitgetheilt. Er fand C: 67.3; 67.5; 67.4: H: 4.5; 4.7; 4.6; 4.5.

[2]) Diese Berichte XVIII, 299.

wird auch bewiesen durch das Verhalten der Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O_4$ gegen Acetylchlorid. Sie konnte damit einen ganzen Tag gekocht werden, ohne Salzsäure zu entwickeln; nach Verjagung des Chlorids blieb sie unverändert zurück. Es steht dies also in Einklang mit der jetzigen Formel der mittleren Gruppe, wonach sie kein Hydroxyl mehr enthalten kann.

Versuche sind bereits seit einiger Zeit unternommen zur Lösung dieser Structurfrage. Andererseits beabsichtige ich, auch die Einwirkung von Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht auf die dem Acetophenon analogen Ketone der Naphtalin-, der Thiophen- und der Fettreihe zu untersuchen.

Amsterdam. Universitätslaboratorium.

---

691. C. Schall: Festes Orthojodphenol aus Jod und Phenolnatrium.

(Eingegangen am 27. December.)

In einer Arbeit von G. S. Neumann [Schwefelsäure als Jodüberträger[1])] wird der von mir seinerzeit aufgefundenen Darstellung von Orthojodphenol[2]) mit folgenden Worten gedacht: Schall trug Jod in Schwefelkohlenstoff ein, in welchem Phenolnatrium suspendirt war, und erhielt Orthojodphenol, Di- und Trijodphenol, von denen das erstere flüssig sein sollte. Es könnte dies so verstanden werden, als ob ich das letztere dem reinen Orthojodphenol vindicirte, während doch in der erwähnten Abhandlung mit keiner Silbe davon die Rede ist. Die Trennung im Dampfstrom[3]) konnte nur annähernd reines Product liefern. Dass die angeführte Jodbestimmung leidliche Zahlen ergab, rührte wahrscheinlich davon her, dass das Minus an Jod durch

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 241, 67.

[2]) Diese Berichte XVI, 1897.

[3]) In meiner Abhandlung heisst es wörtlich: Die Trennung derselben (d. h. der isomeren Jodphenole) kann nach Lobanoff annähernd durch Destillation im Dampfstrom bewirkt werden. Eine weitere Reinigung wurde von mir nicht angegeben, da ich zur Bestimmung der Ausbeute das isomerenfreie Product für rein genug hielt.

Verunreinigung mit Phenol durch das Plus an Jod in Folge beigemengten Dijodphenols ungefähr ausgeglichen wurde. Schon damals war ich überzeugt, dass Nölting und Wrzesinsky die reine Substanz in Händen hatten, und die bekannte Geschichte mit dem flüssigen Monobromparaxylol von Jacobsen[1]) zerstreute jeden Zweifel. Ich hatte daher gleich anfangs das erhaltene Orthojodphenol sorgfältig aufgehoben, und richtig bemerkte ich nach etwa einem halben Jahr eine Krystalldruse in demselben. Diese Krystalle schmolzen sorgfältig abgepresst bei 42—43° C[2]). In heissem Wasser etwas löslich schieden sie sich beim Erkalten in Tröpfchen ab, welche bei Berührung mit den ursprünglich erhaltenen Krystallen sich in feine Nadeln verwandelten, die etwas niedriger (bei 39—40° C.) schmolzen. Eine Jodbestimmung wies auf reines Orthojodphenol hin. Doch konnte auch eine Molecularverbindung von Phenol und Dijodphenol vorliegen. Dies würde auch die von Neumann für nothwendig angesehene Verbrennung nicht klar gestellt haben. Der von Neumann angegebene Siedepunkt bei 160 mm Druck konnte als nicht zu hoch bestätigt werden, denn die muthmaasslichen Orthojodphenolkrystalle kochten unter diesem Druck im Anilindampf noch nicht, wohl aber und so gut wie vollkommen unzersetzt in dem des Diphenylamins. Es wurde daher eine Dampfdichte nach dem von mir ausgearbeiteten, neuen Verfahren[3]) mit Modification, welche noch besprochen werden soll, ausgeführt.

I. 0.0244 g Substanz lieferten (bei 110 mm Druck circa) 3.00 ccm bei 13° C. und 723.8 mm Barometerstand.

II. 0.0111 g Substanz (bei 107 mm Druck circa) = 1.33 ccm bei 14° C. und 709.6 mm Barometerstand.

Dichte berechnet für C_6H_5OJ	Gefunden I.	Gefunden II.
7.61	7.036	7.27

Die Annahme einer Doppelverbindung ist hiermit genügend widerlegt.

Die Krystalle des Orthojodphenols waren im Anfang stark glänzend und durchsichtig, später färbten sie sich am Licht ganz schwach röthlich. Sie sind doppelbrechend, auch glaubte ich eine schiefe Auslöschung zu den Prismenkanten constatiren zu können, wonach sie entweder dem monoklinen oder asymmetrischen System

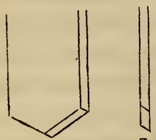
---

[1]) Diese Berichte XVII, 2379.

[2]) Eine Probe ganz reines Phenol in Krystallen schmolz gleichzeitig bei 39.2° C. (statt 40—41°). Es ist also der von Nölting und Wrzesinsky angegebene Schmelzpunkt von 43° C. bestätigt.

[3]) Diese Berichte XX, 1827.

angehören würden. Leider gestattete die Flächenbeschaffenheit keine einigermaassen genaue Winkelmessung. Die Form der Krystalle zeigen die Figuren *a* und *b*. Was nun das von Neumann beschriebene Dijodphenol anbetrifft, so ist dasselbe bestimmt von dem meinigen verschieden. Dies geht nicht nur aus dem Schmelzpunkt der Acetylverbindung hervor, wie es Neumann angiebt, sondern auch daraus, dass ich das von letzterem dargestellte Disubstitutionsderivat schon weit früher erhalten habe und zwar aus dem Dijodanilin, welches Ch. Rudolph durch Jodirung des von Förster entdeckten phenylirten weissen Präcipitats bereitete.[1]) In diesem Dijodanilin war die Metastellung der beiden Jodatome zu einander nachgewiesen worden. Die Substanz lieferte auf bekannte Weise ein Dijodphenol, welches ich wie Neumann wegen seines bei 71—72° C. gefundenen Schmelzpunktes anfangs für identisch mit dem zuerst von mir aufgefundenen hielt. Aber auch hier war es die leicht schmelzende Acetylverbindung, welche mich des Besseren belehrte. Demnach kommt dem von Rudolph seiner Zeit beschriebenen Dijodanilin die Stellung 1, 2, 4 zu. Nimmt man an, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf Dijodphenol nur die in der Stellung der Nitrogruppen der Pikrinsäure befindlichen Jodatome ersetzt, anders gelagerte dagegen entweder durch eine dritte eintretende Nitrogruppe verdrängt oder intact gelassen werden, so ist die Atomgruppirung des von mir dargestellten Dijodphenols noch weiter aufklärbar. Im Falle beim Behandeln mit Salpetersäure ebenfalls Pikrinsäure resultiren sollte, wäre sogar die Aufgabe gelöst, denn nach obiger Anschauung können nur zwei Dijodphenole letztere Substanz liefern, und bei dem einen ist das Verhältniss der eingetretenen Gruppen zu einander nunmehr bekannt. Leider fehlt es mir an Material, um die damals begonnene Untersuchung zu einem gewissen Abschluss zu bringen.



a *b*

Zürich, im October 1887.

[1]) Diese Berichte XI, 78.

692. C. Schall und C. Dralle: Ein neues Brasilin-Derivat.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. December.)

Es ist bekannt, dass Brasilin ein Tetracetylderivat und bei Destillation über Zinkstaub Resorcin liefert. Demnach war auch die Existenz eines Tetralkyläthers möglich. Im Besitz einer grösseren Menge reinen Brasilins haben wir Versuche zur Gewinnung desselben angestellt. Auf 2.7 g Brasilin wurden 0.8 g Natrium, beides zuvor in Alkohol gelöst und alsdann gemischt, angewendet, hierzu 8 g Jodmethyl gegeben und auf dem Wasserbad erwärmt, bis die dunkelrothe Farbe in ein durchsichtiges gelbbraun umschlug. Bei Beendigung der Reaction zeigt sich auf weiteren Zusatz von Natriumalkoholat nur schwache Aufdunkelung. Man destillirt den grössten Theil des Alkohols ab und verjagt den Rest in offener Schale bei 100° C. Durch Anrühren mit Wasser und Abgiessen lassen sich die Jodnatriumkrystalle entfernen. Am besten trocknet sich jetzt das Product bei nicht allzu hoher Temperatur und muss so gut als möglich mit Aether aufgenommen werden, worauf derselbe so lange mit verdünnter Natronlauge geschüttelt wird, bis diese sich nicht mehr färbt. Aussüssen mit Wasser und Filtriren durch ein ungenässtes Filter, Abdestilliren des Aethers. Möglichst vollständige Entfernung desselben im Vacuum. Es resultirt eine spröde, bernsteingelbe Masse, vollkommen durchsichtig. Nach 1—2 Monaten z. Th. beim Stehen in der Winterkälte verwandelt sich dieselbe beim Uebergiessen mit Aether in ein Haufwerk von Krystallen, später krystallisirt die Masse selbst. Durch gutes Pulvern und Auswaschen mit Aether gelingt die Abscheidung einer gelbbraunen Substanz. Krystallisation aus möglichst wenig kochendem Alkohol und scharfes Abpressen zwischen Fliesspapier liefert schneeweisse Krystalle, welche zwischen zwei Darstellungen constant bei 138—139° C. schmolzen. Die nunmehr angezeigte Verbrennung ergab:

Ber. für $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4$			Gefunden I.	II.	III.	
C	(11.97)	70.16	69.79	69.26	69.59	pCt.
H	(1)	6.45	6.10	5.94	6.16	»
O	(15.96)	23.39	—	—	—	»

Brasilin erfordert 67.12 pCt. Kohlenstoff. Ein Tetramethylbrasilëin, welches man ohnehin gefärbt erwarten sollte, weist 70.58 pCt. Kohlenstoff und 5.89 pCt. Wasserstoff auf. — Die Verbindung zeigt das Verhalten eines Phenolalkyläthers resp. Anisoles. Mit verdünnter Natronlauge tritt keine Färbung mehr ein, sofort aber nach dem Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure. Ein Gegenversuch mit reinem Brasilin bewies, dass dessen charakteristische Reaction dadurch nicht verändert wird. Der Körper hält sich an der Luft vollkommen

unverändert, ebenso mit Ammoniak zusammengebracht, scheint er ein Additionsproduct zu bilden. Mit Brom ist dies ziemlich sicher der Fall, denn es findet bei Einwirkung sofort Farbenumschlag ins Tiefrothe statt, welche Farbe beim Stehen an der Luft unter schwachem Bromgeruch allmählich wieder abbleicht. Wir zweifeln nach dem eben Mitgetheilten nicht mehr an der Richtigkeit der Auffassung unserer Substanz, welche vielleicht auch die Vornahme einer Dampfdichtebestimmung gestatten wird. Zweck dieser Zeilen ist es zunächst, Collisionen mit dem etwaigen Arbeitsgebiet anderer zu vermeiden, denn wir sind gesonnen, die Untersuchung mit grösseren Mengen des nunmehr leicht darstellbaren Tetramethyläthers fortzusetzen.

Zürich und Wädensweil, im December 1887.

---

693. Siegfried Ruhemann: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Aether fetter Säuren. Zur Kenntniss des Pyridins.

(Eingegangen am 27. December.)

In einer der Gesellschaft vor einigen Monaten gemachten Mittheilung[1]) habe ich gezeigt, dass Acetylcitronensäureäther unter dem Einflusse von Ammoniak direct in ein Pyridinderivat übergeführt wird, in das Amid der von Hofmann und Behrmann[2]) aus dem Citramid durch Einwirkung von Schwefelsäure erhaltenen Citrazinsäure. Am Schlusse dieser Arbeit habe ich erwähnt, dass ich auch die acetylirten Aether anderer Oxysäuren der fetten Reihe nach ähnlicher Richtung zu studiren begonnen habe, um zu ermitteln, ob die Acetylgruppe auch bei diesen dieselbe Rolle spielt, wie bei dem Citronensäurederivate.

Die Wirkung von Phenylhydrazin auf den Diacetylweinsäureäther verläuft in demselben Sinne, wie bei dem Acetylcitronensäureäther, nämlich die Acetylgruppe wird als Acetylphenylhydrazin abgespalten, wie aus dem Schmelzpunkte (128°) und der Analyse des aus Benzol umkrystallisirten Reactionsproductes hervorgeht.

Die Formel $C_6H_5NH.NH(C_2H_3O)$ verlangt:

	Theorie	Versuch
C	64.00	63.68 pCt.
H	6.67	6.95 »

---

[1]) Diese Berichte XX, 799.

[2]) Diese Berichte XVII, 2681.

Der diacetylirte Weinsäureäther löst sich in wässerigem Ammoniak nach kurzer Zeit auf. Aus der Lösung scheiden sich beim Abdampfen Krystalle ab, welche aus Wasser, in dem sie sehr leicht löslich sind, umkrystallisirt wurden. Die Substanz erwies sich als Tartramid sowohl durch ihr Verhalten als auch durch die Analyse.

Die Formel $C_4H_8N_2O_4$ verlangt 18.91 pCt. Stickstoff, während der Versuch 18.92 pCt. Stickstoff ergab.

In demselben Sinne wirkt Ammoniak auf den Tetraacetylschleimsäureäther. Da derselbe von Wasser kaum aufgenommen wird, wurde seine alkoholische Lösung mit Ammoniakgas gesättigt. Es schied sich alsbald ein weisses unlösliches Pulver ab, das durch die Analyse als Schleimsäureamid, $C_6H_{12}N_2O_6$, erkannt wurde.

Dasselbe verlangt:

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.	
C	34.61	34.97	—	pCt.
H	5.77	6.05	—	»
N	13.46	—	13.60	»

Aus dem Verhalten dieser beiden acetylirten Säureäther gegen Ammoniak geht somit hervor, dass letzteres auf sie nicht condensirend wirkt. Ob der Schluss berechtigt ist, dass nur Aether solcher Oxysäuren mit Ammoniak sich direct condensiren, in welchen die Atomgruppen so gelagert sind, dass ein Pyridinderivat entstehen kann, wird sich aus weiteren Versuchen ergeben, mit denen ich augenblicklich beschäftigt bin.

Von Interesse war es das Verhalten von Ammoniak in wässeriger Lösung gegen ungesättigte Säuren zu untersuchen und zumal gegen diejenigen, welche in naher Beziehung zur Citronensäure stehen.

Aus den eingehenden Untersuchungen von Anschütz[1]) und Strecker[2]) über Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure weiss man, dass ihre Aether durch Ammoniak in die entsprechenden Amide übergeführt werden. Ich habe diese Versuche wiederholt und bin zu denselben Resultaten gelangt. Es entstehen hierbei nur die Amide der genannten Säuren.

Ein anderes Verhalten zeigt jedoch Aconitsäureäthyläther.

Ueberführung der Aconitsäure in Citrazinamid.

Behufs Darstellung des Aconitsäureäthers wurde die alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäuregas übersättigt, die Lösung einige Zeit sich selbst überlassen und dann in Wasser gebracht. Der sich aus-

[1]) Diese Berichte XIV, 2784.

[2]) Diese Berichte XV, 1639.

scheidende Aether wurde durch Calciumchlorid getrocknet und in luftverdünnten Raume destillirt. Er geht bei 174—175° unter einem Drucke von ca. 22 mm[1]) als fast farblose Flüssigkeit über, die sich nach einiger Zeit schwach braun färbt.

Der Formel

$$\begin{array}{l} CH\,.\,COOC_2H_5 \\ \ddot{C}\text{——}COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2\,.\,COOC_2H_5 \end{array}$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C_{12}	144	55.80	55.66 pCt.
H_{18}	18	7.00	7.50 »
O_6	96	37.20	— »
	258	100.00	

Wird dieser Aether mit wässerigem Ammoniak übergossen, so tritt alsbald Rothfärbung der Flüssigkeit ein und nach 2—3 Tagen hat sich das Oel vollkommen gelöst. Lässt man alsdann den grösseren Theil des Ammoniaks auf dem Wasserbade verdunsten oder neutralisirt man die ammoniakalische Lösung sogleich mit Salzsäure, so fällt ein gelbbraun gefärbtes Pulver aus, das sich in einer grösseren Quantität siedenden Wassers löst und beim Erkalten in wenig gefärbten mikroskopischen Krystallen krystallisirt. Durch ihre Eigenschaften und durch die Analyse ist diese Verbindung hinlänglich als Citrazinamid charakterisirt.

Die Formel $C_6H_6N_2O_3$ verlangt:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_6	72	46.75	46.42	—	pCt.
H_6	6	3.90	4.4	—	»
N_2	28	18.18	—	18.41	»
O_3	48	31.17	—	—	»
	154	100.00			

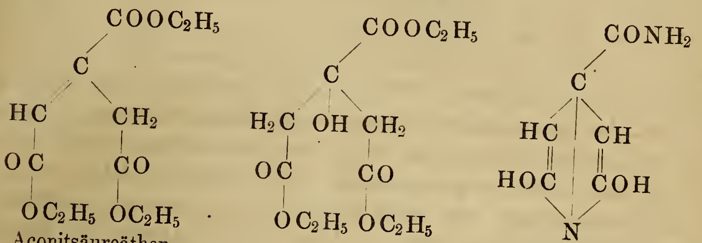
Um jeden Zweifel an der Identität dieser Verbindung mit der aus Citronensäure erhaltenen zu beseitigen, wurde das aus der Aconitsäure gewonnene Product durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im offenen Gefässe in die entsprechende Säure übergeführt. Dieselbe zeigt alle der Citrazinsäure zukommenden Eigenschaften, sie giebt vor allem die für sie charakteristische Reaction: Blaufärbung einer Kaliumnitritlösung.

---

[1]) Nach Anschütz und Klingemann — diese Berichte XVIII, 1954 — siedet der Aether bei 171° unter einem Drucke von 14 mm.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 9.40 pCt. Stickstoff, während nace Formel $C_6H_5NO_4$ 9.03 pCt. Stickstoff verlangt.

Aus meiner früheren Mittheilung[1]) geht hervor, dass durch die Einführung der Acetylgruppe in den Citronensäureäther die Hydroxylgruppe gelockert ist und sich unter dem Einflusse des Ammoniaks loslöst, während zugleich die Ringbildung stattfindet. Die Bildung von Citrazinamid aus Ammoniak und Aconitsäureäther ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass sich zunächst Wasser an denselben anlagert und ihn in den Citronensäureäther überführt, dass jedoch die Hydroxylgruppe sogleich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser austritt und die Ringschliessung vor sich geht. Dies lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:



Aconitsäureäther

Citrazinamid.

In der Bildung von Citrazinamid aus Aconitsäureäther haben wir somit eine directere Transformation einer fetten Säure in ein Pyridinderivat, als in dem Uebergang der Citronensäure in dasselbe Amid.

Angeregt durch die interessanten Untersuchungen von Stokes und v. Pechmann[2]) über das Glutazin, das Product der Einwirkung von Natriumcarbonat auf β-Oxyimidoglutaminsäureäther habe ich Citrazinamid der Einwirkung des Broms preisgegeben, um zu untersuchen, ob hier gleichfalls der Pyridinring unter dem Einflusse des Halogens gesprengt wird, wie dies beim Glutazin der Fall ist.

Einwirkung von Brom auf Citrazinamid.

Wird zu der Auflösung von Citrazinamid in concentrirter Salzsäure Brom im Ueberschuss gesetzt, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelber krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wurde mit Salzsäure, alsdann mit Wasser gewaschen und schliesslich in vacuo über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd getrocknet. Die Analysen des entstandenen bromhaltigen Productes führen zu der Formel:

$$C_6H_3Br_3N_2O_3.$$

---

[1]) loc. cit.

[2]) Stokes und v. Pechmann, diese Berichte XIX, 2694.

Derselben entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C_6	72	18.414	18.74	18.33	—	—	—	—	pCt.
H_3	3	0.767	1.41	1.28	—	—	—	—	»
Br_3	240	61.381	—	—	61.4	61.19	—	—	»
N_2	28	7.161	—	—	—	—	6.78	6.85	»
O_3	48	12.277	—	—	—	—	—	—	»
	391	100.000							

Der Bromkörper ist im trockenen Zustande ziemlich beständig, bei Gegenwart von Feuchtigkeit zersetzt er sich allmählich unter Abscheidung von Brom. Schneller tritt die Zersetzung beim Erhitzen mit Wasser ein; die Flüssigkeit färbt sich zunächst grün, alsdann tief schwarz, während sich zu gleicher Zeit Kohlensäure entwickelt. Als weiteres Zersetzungsproduct wird eine geringe Menge eines Oeles beobachtet, das durch die Isonitrilreaction als Bromoform erkannt wurde. Die tief dunkle, von gebildeter Bromwasserstoffsäure stark saure Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine schwarze Masse, welcher sich Bromammonium und eine geringe Quantität eines in Wasser schwer löslichen Körpers entziehen lässt, welch' letzterer mit der aus der entsprechenden Chlorverbindung erhaltenen Substanz identisch zu sein scheint.

Das Bromproduct ist in Ammoniak und in Kalilauge sehr leicht löslich, beim Erwärmen mit letzterer entwickelt sich Ammoniak.

Einwirkung von Chlor auf Citrazinamid.

Das der Bromverbindung entsprechende Chlorderivat wurde erhalten durch Sättigen einer Auflösung von Citrazinamid in concentrirter Salzsäure mit Chlor. Aus der sauren Lösung scheiden sich beim Einleiten des Gases nach kurzer Zeit schwach gelbbraun gefärbte Krystalle ab, welche mit Salzsäure und alsdann mit Wasser gewaschen wurden. Für die Analyse wurden sie in vacuo über Schwefelsäure und Kaliumhydrat getrocknet.

Die Formel $C_6H_3Cl_3N_2O_3$ verlangt:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_6	72	27.961	28.24	28.23	28.17	—	—	—
H_3	3	1.165	1.87	1.85	1.56	—	—	—
Cl_3	106.5	41.360	—	—	—	41.30	—	—
N_2	28	10.873	—	—	—	—	10.76	11.08
O_3	48	18.641	—	—	—	—	—	—
	257.5	100.000.						

Die Chlorverbindung zeigt ein dem Bromkörper analoges Verhalten, sie ist jedoch beständiger. Mit Wasser kurze Zeit gekocht löst sie sich auf und krystallisirt beim Erkalten der Lösung scheinbar unverändert wieder aus, denn eine Stickstoffbestimmung ergab 11.31 pCt. Stickstoff, während die Theorie 10.873 pCt. Stickstoff verlangt. Beim längeren Kochen mit Wasser hingegen tritt auch hier Zersetzung ein, die Lösung färbt sich tiefschwarz, und es entwickeln sich Kohlensäure und Salzsäure. Aus der mit Thierkohle entfärbten und alsdann filtrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Krystalle in geringer Quantität ab, die wahrscheinlich identisch mit denjenigen sind, welche bei der Zersetzung des Bromkörpers auftreten, während das Filtrat Ammoniumchlorid enthält. Chloroform, welches man als Spaltungsproduct hätte erwarten sollen, wurde nicht beobachtet, obgleich der Versuch mehrmals wiederholt wurde.

Die Chlorverbindung ist wie der Bromkörper leicht löslich in Alkali und entwickelt beim Erhitzen mit demselben Ammoniak. Sie wird gleichfalls von Ammoniak aufgenommen, die ammoniakalische Lösung zersetzt sich jedoch beim längeren Stehen oder beim Erhitzen auf dem Wasserbade in ähnlichem Sinne, wie unter dem Einflusse siedenden Wassers.

Das erwähnte Verhalten der Brom- und Chlorverbindung hat ihre Natur nicht aufgeklärt, es hat vor allem keinen Anhaltspunkt zur Entscheidung der Frage geliefert, ob sie der Pyridinreihe angehören. Beim Erhitzen mit Zinkstaub tritt kein Pyridingeruch auf, gleichwohl sind sie als Pyridinderivate anzusprechen, da die durch Einwirkung von Anilin auf dieselben entstehende Verbindung deutlich diese Reaction giebt. Obgleich dieses Studium noch nicht abgeschlossen ist, so möchte ich doch hier erwähnen, dass Anilin, *o*-Toluidin und Piperidin auf den Chlor- und Bromkörper leicht reagiren, die Mischung erhitzt sich stark und gesteht zu einer halbfesten Masse. Bei Anwendung von Anilin wird eine rothe Substanz erhalten, welche in Salzsäure mit dunkelrother Farbe löslich ist und auf Zusatz von Ammoniak als rothes Pulver wieder ausfällt, das in Wasser nahezu unlöslich, in Alkohol nur wenig löslich ist. Beim Erhitzen mit Salzsäure im offenen Gefässe zersetzt sich die Substanz, es bildet sich salzsaures Anilin und eine aus Wasser in schwach gefärbten Nadeln krystallisirende Verbindung. Dieselbe ist ein Derivat des Pyridins und ist aller Wahrscheinlichkeit nach der nämliche Körper, welcher als Zersetzungsproduct der Halogenverbindungen durch Wasser auftritt.

Ueber die hier angedeuteten Versuche werde ich in Bälde nähere Mittheilungen machen.

Cambridge. University Laboratory.

694. Sidney Skinner und S. Ruhemann: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Glieder der Harnstoffreihe.

(Eingegangen am 27. December.)

1. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Biuret.

Wird eine Mischung von Biuret und etwas mehr als der äquivalenten Menge von Phenylhydrazin über einer kleinen Flamme erhitzt, so entweicht Ammoniak. Lässt man, sobald die Entwickelung des Gases aufhört, erkalten, so erstarrt die ganze Masse und kann entweder mit Alkohol oder Wasser aufgenommen werden. Aus den warmen Lösungen scheiden sich zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, welche umkrystallisirt den Schmelzpunkt 260° zeigten. Sie geben nicht die Biuret-Reaction mit Kupfersulfat und Alkali. Ihre wässerige Lösung färbt sich roth auf Zusatz von Kalilauge oder Ammoniak.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 23.9 pCt. Stickstoff. Dieser Verbindung kommt die Formel $C_8H_7N_3O_2$ zu, welche 23.72 pCt. Stickstoff verlangt. Sie ist somit identisch mit der kürzlich von Pinner[1]) durch Erhitzen von 1 Theil salzsaurem Phenylhydrazin mit 2 Theilen Harnstoff erhaltenen Substanz. Pinner bezeichnet dieselbe als Phenylurazol.

Die Wirkung lässt sich in folgender Weise formuliren:

$$NH\left\langle\begin{array}{l}CO-NH_2\\ CO-NH_2\end{array}\right. + \begin{array}{c}HNH\\ |\\ HNC_6H_5\end{array} = NH\left\langle\begin{array}{l}CO-N_2H\\ \qquad\quad |\\ CO-N.C_6H_5\end{array}\right. + 2NH_3.$$

2. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Urethan und Harnstoff.

Erhitzt man eine Mischung von 2 Molekülen Phenylhydrazin mit einem Molekül Urethan während einiger Stunden, bis die Entwickelung von Ammoniak aufhört, so erhält man beim Erkalten eine dickflüssige Masse, aus welcher nach mehreren Tagen Krystalle anschiessen; letztere können jedoch sofort auf Zusatz von Aether zu dem erkalteten Reactionsproducte gewonnen werden.

Die entstandene Verbindung bezeichnen wir als Diphenylcarbazid. Sie ist unlöslich in Aether, schwer löslich in heissem Wasser, von Alkohol wird sie hingegen leicht aufgenommen und krystallisirt aus demselben auf Zusatz von Wasser. Sie schmilzt bei 151° und färbt sich mit Ammoniak tief roth.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2358.

Der Formel $CO<^{NH . NH . C_6H_5}_{NH . NH . C_6H_5}$ für Diphenylcarbazid entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C_{13}	156	64.46	64.02	—
H_{14}	14	5.80	6.43	—
N_4	56	23.14	—	22.92
O	16	6.60	—	—
	242	100.00.		

Seine Bildung erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$CO<^{NH_2}_{OC_2H_5} + {}^{H_2N-NH . C_6H_5}_{H_2N-NH . C_6H_5} = CO<^{NH-NH . C_6H_5}_{NH-NH . C_6H_5} + NH_3 + C_2H_5OH.$$

Diese Substanz ist auch direct aus Harnstoff erhältlich bei Anwendung eines Ueberschusses an Phenylhydrazin. Hieraus geht hervor, dass dieser Base gegenüber die zweite Amidogruppe des Harnstoffs der Gruppe $O . C_2H_5$ des Urethans gleichwerthig ist.

Pinner[1]) beschreibt die Wirkung von Harnstoff auf Phenylhydrazin und zeigt, dass bei Anwendung von 1 oder 2 Molekülen des Amids auf 1 Molekül der Base eine Verbindung gebildet wird, welche mit der von E. Fischer aus Kaliumcyanat und Phenylhydrazin gewonnen, identisch ist. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schliessen, dass bei Ueberschuss von Phenylhydrazin Diphenylcarbazid,

$$CO<^{NH-NH . C_6H_5}_{NH-NH . C_6H_5},$$

entsteht, waltet jedoch das Amid vor, so bildet sich Phenylsemicarbazid: $CO<^{NH_2}_{NH . NH . C_6H_5}$. Letzteres wird in der That aus Diphenylcarbazid beim Erhitzen mit Harnstoff erhalten, umgekehrt giebt Phenylsemicarbazid, mit Phenylhydrazin erhitzt Diphenylcarbazid.

3. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Monophenylthioharnstoff.

Wir erwarteten, dass beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Phenylhydrazin und Monophenylthioharnstoff das von Fischer[2]) durch Behandeln von Phenylsenföl mit dem Hydrazin erhaltene Diphenylsemithiocarbazid, $CS<^{NH . NH . C_6H_5}_{NH . C_6H_5}$, sich bilden würde. Stellt man jedoch den Versuch an, so findet man, dass neben Ammoniak Stickstoff, Benzol und Anilin entweicht, während eine weisse Substanz, Phenylsemithiocarbazid, zurückbleibt. Diese Verbindung ist unlöslich

[1]) loc. cit.

[2]) Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 122.

in Aether, schwer löslich in siedendem Wasser, von heissem Alkohol wird sie leicht aufgenommen und krystallisirt daraus in bei 190° schmelzenden Nadeln.

Die Formel $CS<{NH_2 \atop NH . NH . C_6H_5}$ verlangt:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	
C_7	84	50.30	50.56	—	—	pCt.
H_9	9	5.39	5.86	—	—	»
S	32	19.16	—	19.02	—	»
N_3	42	25.14	—	—	25.57	»
	167	99.99				

Verfolgt man die Reaction, in der dieser Körper entsteht, näher, so erkennt man, dass sie sich in zwei Phasen vollzieht. Während der ersten spaltet sich Ammoniak ab unter Bildung von Diphenylsemithiocarbazid im Sinne folgender Gleichung:

$$CS<{NH_2 \atop NH . C_6H_5} + HNH . NH . C_6H_5 = CS<{NH . NH . C_6H_5 \atop NH . C_6H_5} + NH_3.$$

Das Product dieser Reactionsphase wurde nicht erhalten, denn noch ehe sie ihr Ende erreicht hat, wirkt Phenylhydrazin auf dasselbe ein und verwandelt es in Phenylsemithiocarbazid wie folgt:

$$CS<{NH . NH . C_6H_5 \atop NH . C_6H_5} + HNH . NH . C_6H_5$$
$$= CS<{NH . NH . C_6H_5 \atop NH_2} + N_2 + 2C_6H_6.$$

Dies wurde überdies durch einen directen Versuch bestätigt. Diphenylsemithiocarbazid, erhalten aus Phenylsenföl und Phenylhydrazin, liefert Phenylsemithiocarbazid, wenn man es mit einem Ueberschusse der Base erhitzt.

Das Auftreten von Anilin unter den Producten der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Monophenylthioharnstoff lässt sich in folgender Weise deuten:

$$CS<{NH_2 \atop NH . C_6H_5} + HNH.NH.C_6H_5 = CS<{NH_2 \atop NH.NH.C_6H_5} + C_6H_5NH_2.$$

Die vorstehenden Versuche waren bereits vor längerer Zeit begonnen, mussten jedoch in Folge der Berufspflichten des Einen von uns des Oefteren unterbrochen werden. Mittlerweile hat Hr. Prof. Pinner eine Arbeit den gleichen Gegenstand betreffend veröffentlicht. Da er denselben zu verfolgen beabsichtigt, stehen wir von der weiteren Untersuchung nach dieser Richtung hin zurück.

Cambridge. University Laboratory.

695. Otto von der Pfordten: Die niedrigste Verbindungsstufe des Silbers.

[Zweite Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. December.)

Meine erste Mittheilung über diesen Gegenstand (siehe diese Berichte XX, 1458) hat inzwischen von zwei Seiten Entgegnungen erfahren, nämlich in den Mittheilungen von G. H. Bailey und Carl Friedheim. Die Erörterung ihrer Einwände und vor allem der Frage, ob die bei meinen Reactionen entstehenden Körper als metallisches Silber angesehen werden könnten, bildet den Inhalt der folgenden Zeilen; während ich die Besprechung meiner weiteren Versuche über diesen Gegenstand auf eine spätere Mittheilung verschieben möchte.

Die Fortsetzung dieser Studien musste im Sommer unterbrochen werden, da die erhöhte Temperatur stets partielle Zersetzung bewirkt; und die neuerliche Wiederaufnahme derselben hat mich zu einer veränderten Auffassung der in Frage stehenden Körper geführt, über welche ich erst berichten werde, wenn ich im Stande bin, dieselbe eingehend zu begründen. In der gegenwärtigen Mittheilung sollen lediglich, unter Zugrundelegung meiner früheren Angaben, die gegen dieselben erhobenen Einwände besprochen werden; ob der fragliche Körper Silberoxydul von der Formel Ag_4O ist, lasse ich einstweilen noch unentschieden.

Hrn. Bailey's Notiz[1]) enthält keine experimentellen Angaben, so dass ich sie bis auf die Berichtigung eines Punktes füglich übergehen kann. Hr. Bailey sagt, bei diesem Falle seien in Frage eine oder alle drei der folgenden Substanzen: Ausserordentlich fein vertheiltes Silber, Silberoxyd, Silberoxydul; und fährt dann fort: »jeder von diesen hält Sauerstoff, Feuchtigkeit und Alkali mit sehr grosser Festigkeit zurück, und über das Verhalten solcher physikalischen Verbindungen (physical associations) gegen Reagentien weiss man sehr wenig«.

Soviel ich weiss, hat man nun bis jetzt gar keine Anhaltspunkte dafür, anzunehmen, dass metallisches Silber Alkali und Feuchtigkeit, Silberoxyd Sauerstoff und Feuchtigkeit zurückhalten; über die muthmasslichen Eigenschaften des Silberoxyduls aber kann man gar nichts sagen, besonders solange seine Existenz noch bestritten ist. Solange also keine Beobachtungen über solche »physikalische Verbindungen« vorliegen, ist obiger Satz unhaltbar. Es bleibt davon nur die alt-

---

[1]) Chem. News 1887, S. 263; diese Berichte XX, Ref. 465.

bekannte Thatsache übrig, dass Silberoxyd Alkali zurückhält, und Silber Sauerstoff, was übrigens auch nur für geschmolzenes Silber bis jetzt nachgewiesen ist. Das von mir als Silberoxydul bezeichnete Präparat ist durch Auswaschen leicht vollständig von Alkali zu befreien, wie schon aus meiner ersten Mittheilung hervorgeht.

Die Abhandlung Hrn. Carl Friedheim's[1]) zerfällt in zwei Theile; im ersten giebt er an, dass metallisches Silber von Kaliumpermanganat leicht oxydirt werde; im zweiten erklärt er das Silberoxydul für verunreinigtes, fein vertheiltes Silber.

Einwirkung von Permanganat auf metallisches Silber.

Ich hatte in meiner Abhandlung über diesen Punkt angegeben: »Die charakteristische Eigenschaft des Oxyduls ist, dass es von einem Gemenge von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure vollkommen gelöst und in Oxydsalz verwandelt wird. Metallisches Silber bleibt unter diesen Umständen völlig ungelöst.«

Ich hatte den Controlversuch mehrfach angestellt, so besonders auch das Oxydulpräparat zuerst mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, abgekühlt und nur einen Tropfen Permanganat zugesetzt. Da bei halbtägigem Stehen eine Entfärbung nicht erfolgt war, so erachtete ich diese Thatsache als erwiesen.

Auf die Behauptung Hrn. Friedheim's hin, dass metallisches Silber leicht oxydirt werde, habe ich den ganzen Vorgang eingehend untersucht.

Hr. Friedheim giebt an, nach Stas dargestelltes fein vertheiltes Silber zu seinen Versuchen benutzt zu haben. Stas hat zwei Methoden zur Reindarstellung des Silbers speciell angegeben: Reduction mit schwefligsaurem Kupferammoniak oder mit Milchzucker in alkalischer Lösung. Da letztere wohl die allgemeinste Anwendung in den Laboratorien gefunden hat, so vermuthe ich, dass sie es ist, die Hr. Friedheim meint. Uebrigens verhalten sich die Silberpräparate aller Methoden, auch das aus der Zersetzung meiner Oxydulpräparate herrührende, völlig gleich. — Das ausgewaschene, mit verdünnter Schwefelsäure gekochte und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschene Silber wird nur äusserst langsam von angesäuertem Permanganat aufgenommen. Ich hatte bei meinen früheren Versuchen nicht geschüttelt, sondern nur stehen gelassen; erst bei heftigem Schütteln im Probirrohre oder Umrühren in einer Schale erfolgt die Einwirkung, zuerst sehr langsam, dann schneller. Silberoxydul wird momentan von angesäuertem Permanganat aufgenommen; um die entsprechende Menge reines Silber durch heftige Reaction in

[1]) Diese Berichte XX, 2554.

Lösung zu bringen, könnte man einen ganzen Tag brauchen. Es war also ein grosser Unterschied im Verhalten zwischen dem Oxydul und dem Metall zu constatiren, aber es gelang mir einstweilen noch nicht, Metall herzustellen, das von Permanganat nicht angegriffen würde.

Da erhielt ich eine gütige Privatmittheilung von Prof. J. S. Stas in Brüssel, für die ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Derselbe hatte die Güte, mir mitzutheilen, dass er im Laufe dieses Winters Untersuchungen der letzten Jahre publiciren werde, deren für unseren Fall wichtigste Ergebnisse folgende sind: »Das Silber oxydirt sich kalt und warm bei Gegenwart lufthaltigen reinen Wassers oder lufthaltigen Wassers, welches mit Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure usw., also Säuren angesäuert ist, welche ihren Sauerstoff nicht abgeben können.«

Dieses Resultat der Stas'schen Forschungen wird wohl den meisten Chemikern, so wie mir, sehr unerwartet kommen. Man nahm bisher allgemein das Gegentheil an: so versichert auch Hr. Friedheim (S. 2555): »Gleichzeitig angestellte Versuche ergaben bei Anwendung derselben Mengen von Schwefelsäure und Silber keine Lösung des letzteren«. Dies ist also nach den neuen Untersuchungen des in diesem Gebiete wohl als zweifellose Autorität geltenden belgischen Forschers ein Irrthum.

Deren Ergebnisse liessen nun vermuthen, dass die so ungemein träge und mit den sonstigen energischen Permanganatoxydationen schwer in Einklang zu bringende Reaction auf Silber von dem Luftsauerstoff der Reagentien herrühre.

Um dies experimentell zu controliren, machte ich folgenden Versuch: In einem Kölbchen wurde ein Gemenge von Permanganat, Wasser und verdünnter Schwefelsäure im Kohlensäurestrom ausgekocht und wieder erkalten gelassen, indem fortwährend Kohlensäure durchstrich. Nun wurde eine Portion reines, feinvertheiltes Silber durch eine kleine Fallvorrichtung aus dem Hals des Kölbchens, wo es bisher gelegen, in die Flüssigkeit geworfen. Hier konnte das Silber stundenlang unter wiederholtem heftigen Schütteln mit dem Permanganat in Berührung sein, ohne dass Lösung eintrat. Von unter den gleichen Bedingungen bei Luftzutritt geschütteltem Silber ging eine beträchtliche Menge unter entsprechender Entfärbung von Permanganat in Lösung. Also ist zu dieser Reaction Luftsauerstoff nöthig; bei Abwesenheit desselben hat sie nicht statt. Nun erklärt es sich auch leicht, warum ich seinerzeit keine Reaction bemerkt hatte: ich kochte das Silber im Probirrohr mit verdünnter Schwefelsäure, kühlte ab und setzte einen Tropfen Permanganat zu. Durch das Kochen war die Schwefelsäure luftfrei geworden, der Tropfen Permanganat enthielt auch nicht viel; so konnte bei ruhigem Stehen keine Entfärbung erfolgen. Erst durch das Schütteln mit Luft oder heftiges Umrühren in

offener Schale kommt die zur Reaction resp. Auflösung des Silbers nöthige Menge Sauerstoff in die Flüssigkeit.

Damit ist die Frage nach der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf metallisches Silber als erledigt zu betrachten; das Resultat ist: Reines metallisches Silber wird von angesäuerter Kaliumpermanganatlösung bei Abwesenheit von Sauerstoff nicht angegriffen. Bei Gegenwart desselben hat eine allmähliche langsame Auflösung statt.

Man hat sich hier wahrscheinlich einen Inductionsprocess vorzustellen, bei welchem die Stas'sche Einwirkung von angesäuertem lufthaltigen Wasser auf Silber den Anstoss giebt zu dem Beginn der Reaction auf Permanganat, das für sich allein Silber nicht zu oxydiren im Stande ist.

Was nun die Folgerungen für den Stand der Silberoxydulfrage betrifft, so halte ich meine Behauptung, dass die Permanganatreaction »eine neue Reaction ist, welche keinem der Gemengtheile zukommt«, vollkommen aufrecht. Der Unterschied ist ein entschiedener und grosser; nur das Oxydul wird, wie alle Oxydule, ohne Weiteres von Permanganat oxydirt und nur hier kann man von einer Titration sprechen. Metallisches Silber wird nur in Folge einer secundären Reaction, der Einwirkung lufthaltigen Wassers, angegriffen, und dieselbe ist bei ihrer Langsamkeit gar nicht zu vergleichen mit der momentanen Aufnahme des Oxyduls.

Bei den ausgeführten Analysen mit Kaliumpermanganat blieb metallisches Silber thatsächlich unverändert; denn dieselben wurden, wie seinerzeit angegeben, in der Weise ausgeführt, dass das Präparat in überschüssiges verdünntes und angesäuertes Permanganat eingetragen wurde, wobei es sofort verschwand resp. aufgelöst wurde; es wurde dann sogleich mit Ferrosulfat zurücktitrirt, sodass die Bedingungen für die allmähliche Oxydation des Metalls garnicht gegeben sind.

Meine Ansicht, dass »unter den Umständen, unter welchen die Titration des Oxyduls mit Permanganat statthat, Silber nicht oxydirt wird«, war also keineswegs, wie Hr. Friedheim meint, eine »leider durchaus irrthümliche«.

Ganz ebenso, wie Silber verhält sich auch das Kupfer, und wahrscheinlich alle edlen Metalle. Kupfer wird noch langsamer angegriffen, als Silber; sind aber beide Metalle zusammen, so beschleunigen sie gegenseitig die Reaction. Setzt man zu Silber einige Tropfen Kupferlösung, so wird Permanganat rascher entfärbt; ebenso wenn man zu Kupfer etwas Silberlösung fügt. Hierher gehört auch der Versuch Hrn. Friedheim's mit der Silbermünze, dem übrigens von vornherein keine Beweiskraft zukam, da es sich in dieser Frage nur

um reines Silber resp. Oxydul handelt. Die Beschleunigung der Reaction durch Kupfersalze erklärt sich durch Annahme einer galvanischen Wirkung zwischen den Metallen; in derselben Weise erklärt man ja auch die Beschleunigung der Auflösung des Zinks in verdünnten Säuren durch Zusatz von Platinchlorid.

Bei den meisten Reductionsreactionen mit Silbersalzen erhält man zuerst ein schwärzliches Product, welches dann erst beim Auswaschen, Kochen mit verdünnter Schwefelsäure u. s. w. hellgrau wird. Jenes schwarze Product wird viel leichter von Permanganat angegriffen, als reines Silber; man kann es gut erhalten, wenn man z. B. Silberoxyd mit Alkali und sehr wenig Traubenzucker erwärmt. Bringt man das Product in Permanganat, so verschwindet zuerst eine Menge desselben; das Silberpräparat wird hellgrau und weiterhin ganz ebenso schwierig oxydirt, wie reines Silber. Beim Schütteln mit Quecksilber nimmt letzteres das beigemengte Silber auf, den schwarzen Körper zurücklassend. Nimmt man die Existenz des Silberoxyduls an, so erklärt sich dies leicht; das Präparat ist ein Gemenge von Metall und Oxydul. Jedenfalls aber darf man ein solches Präparat ebenfalls nicht zur Entscheidung unserer Frage heranziehen. Sein Verhalten ist durch die Beimengung des strittigen schwarzen Körpers genügend erklärt.

Ich komme nun zu der im zweiten Theile seiner Abhandlung aufgestellten Ansicht Hrn. Friedheim's, das Oxydul sei lediglich verunreinigtes feinvertheiltes Silber.

Zunächst ist im Hinblick auf die Permanganatreaction zu bemerken, dass man dann zwei Modificationen des Silbers annehmen muss: eine besonders fein vertheilte, die von Permanganat direct, die andere (gewöhnlich bekannte), welche nur unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs langsam angegriffen wird.

Oder man müsste den supponirten organischen Beimengungen die Fähigkeit zuschreiben, die Permanganatreaction in obiger Weise zu verändern. Da sich das mit phosphoriger Säure dargestellte Oxydul jedoch ebenso verhält, so müsste man diese Annahme ausdehnen auf die Beimengung reducirender Substanzen überhaupt.

Nun besteht bei diesem Körper unzweifelhaft eine grosse Schwierigkeit der Darstellung darin, die reducirenden Substanzen, welche man zur Darstellung bedurfte, wegzuwaschen, ohne zugleich den Körper selbst zu zersetzen. Bei der Weinsäurereaction ist diese Schwierigkeit wahrscheinlich in hohem Maasse vorhanden; daher ist es erklärlich, dass Hr. Friedheim geringe Mengen von Kohle in dem durch Verglühen entstehenden Silber fand. Hierzu ist übrigens noch darauf hinzuweisen, dass alle Alkalilauge, deren man zu den Versuchen

ziemlich viel braucht, organische Substanz enthält; eine Verwendung von aus metallischem Natrium dargestellter und sicher von organischer Substanz freier Alkalilauge wäre nutzlos, da sie wieder mit organischen Stoffen (Weinsäure u. s. w.) in Berührung kommt. Da also nicht nachgewiesen werden kann, ob die gefundene geringe Menge Kohle nicht aus der Alkalilauge stammt, so ist deren Auffindung ziemlich belanglos. Meine Präparate waren übrigens trotz der vorhandenen Schwierigkeit frei von Kohle, sie lösten sich ohne Rückstand in Salpetersäure.

Bei der Reaction mit phosphoriger Säure wird lange mit Ammoniak gewaschen; hier eine Beimengung reducirender Substanz zu supponiren, hat geringe Wahrscheinlichkeit für sich.

Endlich könnte man sich die Mitwirkung der beigemengten reducirenden Substanzen nur als eine Inductionsreaction vorstellen, die der Beschleunigung durch Kupfer an die Seite zu setzen wäre. Letztere ist eine geringe, wenn auch deutlich merkbare; die reducirenden Stoffe müssten eine momentane Reaction hervorrufen; dies ist sehr unwahrscheinlich.

Ganz unerklärlich aber ist durch eine solche Annahme das Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure; dieselbe löst keine reducirenden Stoffe aus dem Oxydulpräparat auf, (von dem gebildeten Silber abfiltrirt reducirt sie Permanganat nicht), und doch hat das Silber die Eigenschaft verloren, Permanganat momentan zu reduciren und verhält sich nun in jeder Weise wie gewöhnliches reines Metall. Die supponirten reducirenden Beimengungen müssten aber noch mit dem Silber verbunden geblieben sein, da sie nicht in die Schwefelsäure übergingen.

Diese Erwägungen lassen mich von der weiteren Betrachtung einer solchen Annahme absehen; es bliebe also nichts übrig, als zwei Modificationen des Silbers zu vermuthen, wenn man das Silberoxydul nicht annehmen will.

Es ist aber ferner ein Irrthum des Hrn. Friedheim, wenn er in der Kaliumpermanganat-Reaction das einzige Beweismittel erblickt. In meiner ersten Abhandlung ist S. 1469 zu lesen:

»Bei 12-stündigem Schütteln mit metallischem Quecksilber wird das Oxydul weder in seinem Aussehen, noch in seinen Eigenschaften verändert.«

Bekanntlich extrahirt Quecksilber das Silber mit Leichtigkeit beim Schütteln; ja es wird dieser Process technisch im Grossen verwendet. Es ist nichts bekannt, dass Verunreinigungen im Stande wären, die Aufnahme des Silbers zu hindern; und diese Probe auf die Gegenwart von Silber ist zu allen Zeiten als absolut stichhaltig angesehen worden.

Um diese Thatsache zu erklären, müsste man der neuen Modification des Silbers eine weitere Eigenschaft zuschreiben, nämlich von Quecksilber nicht extrahirt zu werden.

Dieselbe stände im directen Widerspruch zu der vorher angenommenen »ausserordentlich feinen Vertheilung«. Mit dieser letzteren könnte man ja zur Noth die so leichte Oxydation durch Permanganat erklären. Auch noch in einer Reihe anderer Reactionen, so der Einwirkung von Jod, alkalischem Permanganat, Kaliumdichromat, Ferrocyankalium etc. wird das Oxydul ganz unvergleichlich viel rascher angegriffen, als metallisches Silber, meist momentan.

Nur bei der Quecksilberreaction hätte das Gegentheil statt. Während sonst dasselbe um so leichter Silber amalgamirt, je feinvertheilter dieses ist, soll hier die Feinvertheilung ein Hinderniss der Aufnahme sein.

Man sieht, dass die nöthigen Annahmen, einerseits die so leichte Oxydation, andererseits die nicht stattfindende Amalgamation zu erklären, mit einander direct im Widerspruch stehen, und dass die zweite Modification des Silbers sehr auffallende Eigenschaften besitzen müsste. Ihre Umlagerung in die gewöhnliche hätte nicht nur durch verdünnte Schwefelsäure, sondern auch durch Chlornatriumlösung und andere indifferente Körper statt.

Daher betrachte ich als durch diese Mittheilung erwiesen, dass das fragliche Präparat einstweilen als metallisches Silber nicht betrachtet werden kann und hoffe baldigst weitere Beobachtungen über seine wahre Zusammensetzung und Eigenschaften folgen lassen zu können.

---

696. Lothar Meyer: Ueber die Darstellung von Jodwasserstoff.

(Eingegangen am 27. December.)

Unter den zur Gewinnung von gasförmigem Jodwasserstoff bisher vorgeschlagenen Darstellungsarten ist keine, welche an Bequemlichkeit, Sicherheit, Ausbeute und Reinheit des Erzeugnisses nichts zu wünschen übrig liesse. Ihr grösster gemeinsamer Fehler ist der, dass sie alle die Bildung von phosphoriger Säure und damit die von Phosphorwasserstoff und Jodphosphonium bewirken oder doch zulassen. Dieses lästige und gefährliche Nebenproduct lässt sich aber durch eine kleine Abänderung des üblichen Verfahrens leicht völlig vermeiden. Es ist

dazu nur nöthig, dass niemals, was alle Vorschriften verlangen, überschüssiger Phosphor mit Jod zusammengebracht werde; denn nur bei Ueberschuss von Phosphor entsteht Phosphorwasserstoff; es muss vielmehr das Jod stets überschüssig bleiben. Es ist sogar nicht einmal zweckmässig, den von dem Gase etwa mitgerissenen geringen Gehalt von Jod in der üblichen Weise durch angefeuchteten Phosphor hinweg zu nehmen; denn auch dabei entsteht reichlich Jodphosphonium. Mir ist es begegnet, dass dieses in der zum Schutze gegen das Zurücksteigen als Vorlage dienenden mit der Mündung in Wasser tauchenden Retorte[1]) sich ansetzte, dort durch in Folge lebhafter Absorption emporsteigendes Wasser zersetzt wurde, und durch die gleichzeitig eindringende Luft entzündet mit heftiger Explosion die ganze Vorlage zerschmetterte.

Nach diesen Erwägungen ergiebt sich das richtige Verfahren von selbst. Die Gleichung:

$$P + 5J + 4H_2O = PO_4H_3 + 5HJ$$

erfordert auf 100 Theile Jod nahezu 5 Theile Phosphor und 12 Theile Wasser, und von diesem Verhältnisse darf man nur darin abweichen, dass man etwas mehr Wasser zusetzt, zweckmässig etwa 20 Theile. Das Jod (100 Theile) wird in eine aufwärts gerichtete tubulirte Retorte gebracht und mit etwa 10 Theilen Wasser befeuchtet. Mit der anderen Hälfte des Wassers wird der rothe Phosphor (5 Theile) zu einem dünnen Brei angerührt und mit diesem in einen Tropftrichter eingefüllt, welcher statt durch einen Hahn durch einen langen in sein unteres Ende eingeschliffenen Glasstab verschlossen ist. Es ist darauf zu sehen, dass dieser Glasstab und namentlich sein unteres eingeschliffenes Ende nicht zu dick sei, weil sonst der Phosphorbrei nicht gut an ihm vorbeigleitet. Nachdem der Tropftrichter in den Tubus der Retorte eingesetzt und letztere mit der eine angemessene Menge Wasser enthaltenden Vorlage verbunden ist, lässt man durch vorsichtiges Emporziehen des Glasstabes einen Tropfen des Phosphor enthaltenden Wassers auf das Jod fallen. Es ist dies der einzige Punkt, wo Vorsicht anzuwenden ist. Lässt man sich durch die zunächst entweder gar nicht oder nur schwach eintretende Reaction bestimmen, gleich mehr Phosphor zum Jod zu fügen, so erfolgt eine nicht mehr zu mässigende Wirkung, meist eine sehr heftige Explosion. Setzt man aber den Phosphor zunächst nur langsam zu und wartet jedesmal die Verlangsamung der Reaction ab, so ist keine Gefahr vorhanden; sehr bald kann man grössere Mengen des Phosphors einlaufen lassen, so dass spätestens in einer Viertelstunde (bei Anwendung von 100 g Jod) die Mischung vollzogen ist. Die Reaction geht ruhig

[1]) Roscoe und Schorlemmer, Ausführl. Lehrb. 1877, I, 136.

vor sich und bedarf zunächst keiner Unterstützung durch Erwärmung. Das vom Jodwasserstoffe mitgerissene Jod setzt sich fast alles im Halse der Retorte ab. Um es möglichst vollständig zurückzuhalten ist es zweckmässig, die Retorte mit der Vorlage durch eine schräg aufwärtsgerichtete lange gerade nicht zu enge Glasröhre zu verbinden und das Gas schliesslich noch durch wenig in einer U-förmigen Röhre befindliches Wasser zu waschen. Als Vorlage dienen am Besten zwei durch einen Heber verbundene Woulff'sche Flaschen, in deren erster das Zuleitungsrohr dicht unter dem Korke endet, oder auch mehrere solche Flaschen. Erst wenn die Entwickelung nachlässt, wird gelinde erwärmt, wodurch auch etwas Wasser verflüchtigt wird, das das an den Wänden haftende Jod wieder herabführt. Sollte auch nach längerem Erwärmen die Jodfarbe nicht schwinden, so kann man noch sehr wenig Phosphor mit einigen Tropfen Wasser einführen. Man muss sich aber hüten mit überschüssigem Phosphor zu stark zu erhitzen, weil dadurch sofort Phosphorwasserstoff entwickelt wird.

Hat man die Operation in Bälde zu wiederholen, so lässt man den Rückstand am Besten in der Retorte, um später eine neue Quantität Jod und Phosphor zuzusetzen. Will man aber alles sogleich ausnutzen, so senkt man den Retortenhals, legt eine Vorlage vor und destillirt unter guter Kühlung ab. War noch Phosphor vorhanden, so fügt man vorher etwas Jod zu oder verdünnt und filtrirt den Phosphor vor der Destillation ab. In letzterem Falle erhält man natürlich eine schwächere Säure. In der Retorte bleibt syrupdicke, farblose Phosphorsäure.

Es versteht sich, dass man um so mehr gasförmigen Jodwasserstoff gewinnt, je weniger Wasser zugesetzt wurde. Aus 100 g Jod, 5 g Phosphor und 35 g Wasser erhielt ich, durch Titrirung bestimmt, 57.5 g Jodwasserstoff unmittelbar und 37.5 g durch Destillation, zusammen 95 g statt der berechneten Menge 100.8 g. Bei Anwendung von nur 20 g Wasser wurden 74.4 g gasförmig und 23.7 g durch Destillation, insgesammt also 98.1 g erhalten. Ob es ausführbar ist, durch noch weitere Verminderung des Wassers die ganze Menge gasförmig zu entwickeln, habe ich bis jetzt nicht versucht. Die Quantität des in die Vorlage zu bringenden Wassers ist natürlich so zu bemessen, dass die Säure die gewünschte Concentration erhält. Die stark rauchende Säure enthält bekanntlich weit mehr Jodwasserstoff als Wasser.

Tübingen, den 21. December 1887.

697. Emil Fischer und Julius Tafel: Synthetische Versuche in der Zuckergruppe. II.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 27. December.)

Durch Zersetzung des Akroleïnbromids mit Barytwasser entstehen zwei Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$, welche in Form ihrer Osazone isolirt wurden und welche wir als α- und β-Akrose unterschieden[1]). Dieselben bilden sich höchst wahrscheinlich in der Art, dass zunächst Glycerinaldehyd entsteht und der letztere sich unter dem Einfluss des Baryts zu Zucker polymerisirt. Nach dieser Auffassung des Processes konnte man erwarten, dass durch directe Oxydation des Glycerins zu Aldehyd und dessen spätere Condensation durch Alkali die gleichen Zuckerarten entstehen würden. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Oxydation des Glycerins.

Bei vorsichtiger Oxydation des Glycerins mit verdünnter Salpetersäure erhielten wir früher[2]) eine Flüssigkeit, welche die alkalische Kupferlösung stark reducirte und aus welcher mit Phenylhydrazin das sogenannte Phenylglycerosazon isolirt wurde. Aus der Bildung des letzteren zogen wir den Schluss, dass die reducirende Substanz entweder Glycerinaldehyd oder Dioxyaceton sei. Beide Verbindungen würden nach Analogie der Dextrose und Lävulose das gleiche Osazon liefern müssen. Unsere Mittheilung hat Hrn. Grimaux zu einer Prioritätsreklamation veranlasst. Derselbe beschreibt unter dem Titel »Sur l'aldéhyde glycérique«[3]) seine Versuche über die Oxydation des Glycerins mit Platinschwarz und erwähnt dabei, dass er das Resultat derselben schon ein Jahr zuvor der chemischen Gesellschaft zu Paris mitgetheilt habe. In der That enthält das Sitzungsprotokoll dieser Gesellschaft vom 9. April 1886[4]) die Angabe, dass Hr. Grimaux aus dem Glycerin mit Platinschwarz den Glycerinaldehyd gewonnen habe, dass der letztere alkalische Kupferlösung reducire und mit Hefe Alkohol und Kohlensäure liefern. Wir haben diese Publication nicht gekannt. Aber wir glauben nicht, dass uns dies zum Vorwurf gemacht werden kann; denn es ist kaum möglich, bei der Durchsicht der Litteratur derartige in Sitzungsprotokollen versteckte Notizen aufzufinden. Wir würden aber mit Rücksicht auf diese Publication

---

1) Diese Berichte XX, 2566.

2) Diese Berichte XX, 1089.

3) Compt. rend. 1887, 104, 1276.

4) Bulletin XLV, 481.

Hrn. Grimaux gern die Priorität der Entdeckung des Glycerinaldehyds überlassen, wenn er in jener ersten oder in der zweiten ausführlichen Mittheilung auch nur den kleinsten Beweis erbracht hätte, dass sein Product wirklich Glycerinaldehyd ist. Hr. Grimaux hat weder den Aldehyd selbst noch eines seiner Derivate isoliren können; er hat nur beobachtet, dass die rohe oxydirte Lösung die alkalische Kupfer- und die ammoniakalische Silberlösung reducire und dass ferner Bierhefe in derselben Kohlensäure und Alkohol (?) bilde.

Kein Chemiker wird diese Beobachtungen für die Diagnose des Glycerinaldehyds als entscheidend betrachten können[1]). Ganz die gleichen Eigenschaften darf man auch von dem Dioxyaceton und endlich von allen Polymerisationsproducten dieses Ketons und des Glycerinaldehyds erwarten. Erst durch die Isolirung des Glycerosazons ist von uns der Beweis geliefert worden, dass wir es hier mit einfachen Oxydationsproducten des Glycerins zu thun haben. Aber selbst diese Probe entscheidet, wie wir früher hervorgehoben haben, nicht zwischen Glycerinaldehyd und Dioxyaceton. Erst durch die nachfolgenden Versuche, welche die Synthese von Zuckerarten aus dem oxydirten Glycerin zum Gegenstand haben, wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass aus dem Glycerin in der That, wenigstens in kleinerer Menge, Aldehyd durch directe Oxydation entsteht. Behandelt man nämlich die rohe Oxydationsflüssigkeit mit Alkali, so entstehen dieselben Zuckerarten, welche wir früher aus dem Akroleïnbromid erhielten.

Als Oxydationsmittel haben wir früher die Salpetersäure benutzt. Viel bessere Resultate giebt die Anwendung von Brom und Soda. Das Reagens hat jedenfalls auch vor dem Platinschwarz, welches Grimaux benutzte, den Vorzug der Billigkeit und der leichteren Anwendung. Nach manchen Versuchen sind wir bei folgenden Mengenverhältnissen stehen geblieben.

10 Theile Glycerin werden mit 60 Theilen Wasser vermischt, dann 35 Theile krystallisirte Soda in dem Gemisch warm gelöst und in die auf 10° abgekühlte Flüssigkeit 15 Theile Brom auf einmal eingegossen. Das letztere löst sich beim Schütteln leicht auf und nach kurzer Zeit macht sich die Reaction durch Entwicklung von Kohlensäure bemerkbar. Bis zu 200 g Glycerin können auf diese Weise ohne Gefahr in einer Operation verarbeitet werden. Die Reaction ist nach einer halben Stunde beendet. Die Flüssigkeit reducirt jetzt

[1]) In welche Irrthümer man durch das Vertrauen auf solche Reactionen gerathen kann, habe ich bei dem Akroleïnbromid erfahren. In dem Producte, welches aus dem Bromid durch Alkali oder Barytwasser entsteht, habe ich lange Zeit den Glycerinaldehyd vermuthet, bis die Anwendung der Hydrazinprobe mich eines besseren belehrt hat. Fischer.

die alkalische Kupferlösung schon bei Zimmertemperatur; das Reductionsvermögen ist so stark, als wenn 15 pCt. vom Gewichte des Glycerins in Glucose verwandelt wären. (Grimaux erhielt mit Platinschwarz eine Lösung, die ein doppelt so starkes Reductionsvermögen besass.) Die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und nun so lange schweflige Säure eingeleitet, bis alles in Freiheit gesetzte Brom reducirt ist. Hierauf wird mit Natronlauge wieder neutralisirt. Die Lösung enthält Glycerinaldehyd und vielleicht auch das isomere Dioxyaceton. Behandelt man dieselbe direct mit Phenylhydrazin, so entsteht als Hauptproduct Glycerosazon.

Darstellung des Glycerosazons. Die nach dem obigen Verfahren oxydirte Lösung wird mit 5 Th. salzsaurem Phenylhydrazin und 7 Th. Natriumacetat, welche zuvor in warmem Wasser zusammen gelöst sind, versetzt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit, und schon nach einigen Stunden bildet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag des Glycerosazons. Die Abscheidung desselben dauert 5 bis 8 Tage an. Erwärmen ist nicht vortheilhaft; wenigstens in den ersten Tagen, weil dadurch die Reinheit des Productes stark beeinträchtigt wird.

Die Entstehung des Osazons aus dem Aldehydalkohol in kalter, wässeriger Lösung hat nichts Auffälliges, denn ebenso verhalten sich auch die Zuckerarten. Aus Lävulose und Dextrose entstehen ebenfalls in der Kälte bei mehrtägigem Stehen reichliche Mengen von Phenylglucosazon.

Die Ausbeute an Glycerosazon ist nach dem neuen Verfahren erheblich besser, als bei der Oxydation mit Salpetersäure; sie beträgt mehr als 20 pCt. des angewandten Glycerins.

Darstellung der Akrosazone. Um aus dem oxydirten Glycerin Zucker zu bereiten, versetzt man die nach der obigen Vorschrift bereitete Flüssigkeit mit soviel Natronlauge, dass der Gehalt an freiem Alkali etwa 1 pCt. beträgt und lässt jetzt bei ungefähr 0^0 4 bis 5 Tage stehen. In dem Maasse, wie die Polymerisation fortschreitet, verliert die Flüssigkeit die Fähigkeit, in der Kälte alkalische Kupferlösung zu reduciren. Dagegen reducirt sie in der Wärme gerade so wie Zuckerlösung, und das ganze Reductionsvermögen wird durch die Behandlung mit Alkali nur um ein Geringes (etwa 12 pCt.) vermindert. Zur Isolirung des Osazons wird jetzt die gelbrothe Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, dann mit einer Lösung von je 25 g salzsaurem Phenylhydrazin und 10 g essigsaurem Natron auf 100 g ursprüngliches Glycerin versetzt und 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei entsteht ein dunkel gefärbter, halb harziger, halb krystallinischer Niederschlag, welcher nach einigen Tagen filtrirt, mit Wasser gewaschen und auf Thontellern getrocknet wird. Die

Menge dieses Productes beträgt etwa 13 pCt. des angewandten Glycerins. Dasselbe wird wiederholt mit kleinen Mengen Benzol angerieben und die dunkle Mutterlauge jedesmal durch Absaugen möglichst sorgfältig entfernt. Das Product wird dann noch mit Benzol ausgekocht, wobei es seine rothe Färbung verliert. Der Rückstand ist ein Gemenge von zwei Osazonen. Zur Trennung derselben wird die Masse zunächst zweimal mit der zehnfachen Menge Essigäther ausgekocht. Das Filtrat scheidet bei mehrtägigem Stehen eine kleine Quantität des schwerer löslichen Osazons ab. Diese wird filtrirt und mit dem in Essigäther unlöslichen Theil vereinigt. Das schwerlösliche Product wird wiederholt mit kleinen Mengen absoluten Alkohols ausgekocht, wobei der Schmelzpunkt auf 205° heraufgeht. Dasselbe besitzt jetzt alle Eigenschaften, welche wir früher für das α-Akrosazon aus Akroleïnbromid angegeben haben; wir glauben daher, dass beide Osazone identisch sind. Die Ausbeute beträgt etwa 1½ pCt. des angewandten Glycerins.

Das Product ist indessen, wie später noch auseinandergesetzt wird, nicht ganz rein. Durch Auskochen mit viel absolutem Alkohol und schliessliches Umkrystallisiren aus 96procentigem Alkohol erhält man nämlich das α-Akrosazon in reingelben, schön ausgebildeten Nädelchen, welche erst bei 210° sintern und gegen 217° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$		Gefunden
C	60.34	60.10 pCt.
H	6.15	6.36 »
N	15.64	15.66 »

Diese Darstellung ist sehr viel bequemer, als die aus Akroleïnbromid, und wir werden sie künftig für unsere Zwecke ausschliesslich benutzen.

Das in Essigäther leichter lösliche Osazon krystallisirt aus der stark concentrirten Lösung beim längeren Stehen in sehr feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen. Zur Reinigung wurde dasselbe in der 300fachen Menge siedenden Wassers gelöst, die beim Erkalten abgeschiedene, hellgelbe, flockige Masse filtrirt, im Vacuum getrocknet und nochmals aus heissem Essigäther umkrystallisirt. Das Osazon bildet dann feine, gelbe Nadeln, welche zwischen 158 und 159° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_4O_4$ haben.

Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$		Gefunden
C	60.34	60.25 pCt.
H	6.15	6.31 »
N	15.64	15.71 »

Das Product ist in heissem Wasser in merklicher Menge löslich, löst sich in Aceton und Alkohol leicht, etwas schwerer in Essigäther,

nur ganz wenig in Aether und Benzol. Geringe Verunreinigungen erhöhen die Löslichkeit des Osazons beträchtlich.

Dieses Product ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem β-Akrosazon aus Akroleïnbromid. Den Schmelzpunkt des letzteren haben wir früher bei 148° angegeben. Wird dasselbe indessen aus heissem Wasser und später aus Essigäther umkrystallisirt, so steigt der Schmelzpunkt auf 156 bis 159°. Auch in dem übrigen Verhalten ist dann das Product dem vorerwähnten sehr ähnlich. Immerhin können wir uns nicht verhehlen, dass zum Nachweis der wirklichen Identität beider Osazone ein genauerer Vergleich nöthig ist.

Darstellung des α-Akrosazons aus Akroleïnbromid.

Die Methode ist früher beschrieben, wie wir sie in kleinerem Maasstabe im Laboratorium benutzt haben. Sie hat ihre Bedeutung verloren durch die Auffindung des eben erwähnten, bequemeren Verfahrens. Aber bevor wir das letztere kannten, haben wir in grösserer Menge nach der älteren Methode das α-Akrosazon bereitet, und die Mittheilung unserer Erfahrungen kann vielleicht dem einen oder anderen Fachgenossen, welcher mit Akroleïnbromid zu arbeiten beabsichtigt, von Werth sein.

Die Gelegenheit, diese mühselige Arbeit im grossen Maassstabe ausführen zu können, wurde uns von der Direction der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst geboten. In dem unter Leitung des Hrn. Dr. v. Gerichten stehenden, grossartig und vortrefflich eingerichteten Versuchslaboratorium dieser Fabrik haben wir 20 kg Glycerin in Akroleïn und dessen Bromid verwandelt und daraus Akrose bereitet. Wir sind der Direction der Farbwerke für die uns gewährte Unterstützung bei dieser Arbeit, welche kaum jemals die Interessen der chemischen Technik berühren mag, zu um so grösserem Danke verpflichtet, als unsere Zwecke die besondere Aufstellung von grossen und kostspieligen Apparaten nothwendig machten.

Für die Darstellung des Akroleïns diente eine eiserne Retorte von 260 L Inhalt, welche mit 12.5 kg Glycerin und 25 kg Kaliumbisulfat beschickt war. Die abziehenden Dämpfe wurden durch eine mit Wasser gekühlte Bleischlange und eine mit Eis gekühlte Vorlage condensirt. Die Destillation dauerte etwa 3 Stunden und gab ca. 10 L Destillat. Das letztere wurde in bekannter Weise zur Bindung der schwefligen Säure mit Bleioxyd geschüttelt, dann das Akroleïn aus dem Wasserbade abdestillirt, mit Chlorcalcium getrocknet und wieder destillirt. Die Ausbeute betrug 1700 g reines Akroleïn. Es ist dies wohl die grösste Menge von diesem furchtbaren Stoffe, welche jemals in einer Operation dargestellt wurde. Um Verluste durch Polymerisation zu vermeiden, wurde dieses Product noch am selben Tage in das Bromid verwandelt. Zu dem Zwecke liessen wir zu je 300 g

Akroleïn, welche in Glaskolben in 1500 g Schwefelkohlenstoff gelöst und durch eine Kältemischung gekühlt waren, aus einem Tropftrichter ungefähr 900 g trockenes Brom, welches mit demselben Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt war, im Laufe einiger Stunden unter häufigem Schütteln einfliessen, bis eine schwache Rothfärbung einen Ueberschuss von Brom andeutete. Diese Operation konnte nur bei scharfem Winde im Freien ausgeführt werden. Jetzt wurde der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade abgetrieben und der Rückstand bei einem Druck von 30 mm in Glasapparaten in Mengen von etwa 1 kg aus dem Oelbade destillirt.

Wir haben auf diese Weise 7 kg des Bromids dargestellt und dabei eine Ausbeute von etwa 80 pCt. der Theorie erhalten. Zur Umwandlung des Bromids in Zucker diente ein emaillirter, mit Schnellrührer versehener Kessel, welcher mit 10 kg Barythydrat, 100 kg Wasser und 50 kg Eis beschickt war. Das Bromid floss aus 7 Tropftrichtern im Laufe von 3 Stunden tropfenweise zu der lebhaft bewegten Flüssigkeit. Die weitere Verarbeitung geschah in der früher beschriebenen Weise[1]). Wir erhielten so 200 g α-Akrosazon vom Schmelzpunkt 205°. Wie schon erwähnt, ist dieses Product nicht ganz rein. Die Krystalle halten hartnäckig eine kleine Menge eines rothgefärbten Körpers zurück, der durch einfaches Umkrystallisiren nicht entfernt werden kann. Wir haben das Präparat früher 6 bis 8 Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und immer den Schmelzpunkt constant bei 204 bis 206° gefunden. Die völlige Reinigung gelingt erst durch folgenden Kunstgriff, allerdings unter gleichzeitigem beträchtlichem Verluste. Das feinzerriebene Akrosazon wird mit der 35 fachen Menge ganz absoluten Alkohols längere Zeit ausgekocht, der filtrirte Rückstand nochmals so behandelt und das Product schliesslich in 96 procentigem kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich dann die Verbindung in reingelben, feinen, dem Phenylglucosazon sehr ähnlichen Nädelchen ab. Dieselben gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$	Gefunden
C	60.34	60.47 pCt.
H	6.15	6.43 »
N	15.64	15.68 »

Der Körper erweicht bei 210° und schmilzt vollständig unter Zersetzung zwischen 217 und 219°. Das Präparat löst sich in ungefähr 220 Theilen ganz absoluten Alkohols, während das isomere Phenylglucosazon von demselben Lösungsmittel ca. 150 Theile verlangt. Diese Zahlen können keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, aber sie geben doch ungefähr den Unterschied der Löslichkeit der beiden Verbindungen wieder.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2571.

Oxydation des Dulcits.

Aehnlich den anderen mehrwerthigen Alkoholen liefert der Dulcit beim Erwärmen mit Salpetersäure ein Product, welches alkalische Kupferlösung reducirt. Diese Thatsache ist schon lange bekannt[1]). Wir haben versucht, das Product als Osazon zu isoliren, aber dabei ein dunkel gefärbtes Präparat erhalten, welches nicht zu reinigen war. Viel besser war das Resultat bei Anwendung des neuen Oxydationsmittels.

5 g Dulcit wurden mit 12 g Soda in 40 g Wasser gelöst und in die erkaltete Flüssigkeit 5 g Brom eingegossen. Als nach einer halben Stunde die Lösung entfärbt war, wurde dieselbe mit Essigsäure schwach angesäuert, mit 5 g salzsaurem Phenylhydrazin und 5 g Natriumacetat versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit schied sich das Osazon als gelbe, flockige Masse ab. Das Product wurde filtrirt und mit wenig kaltem Alkohol und Aether gewaschen. Die Menge betrug 12 pCt. des angewandten Dulcits. Zur Analyse wurde das Präparat zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$		Gefunden
C	60.34	60.03 pCt.
H	6.15	6.35 »
N	15.64	15.82 »

Das Osazon zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem Galaktosazon.[2]) Es bildet feine gelbe Blättchen, löst sich wie jenes in ca. 40 Theilen ganz absoluten, heissen Alkohols, unterscheidet sich aber durch den Schmelzpunkt.

Den letzteren beobachteten wir bei dem reinsten Galaktosazon stets unter 196°, während das neue Product erst vollständig bei 205 bis 206° unter Zersetzung schmilzt. Da wir diesen Unterschied bei verschiedenen Versuchen immer wieder fanden, so müssen wir vorläufig die Verbindung als ein neues Osazon betrachten und geben ihm deshalb den Namen Phenyldulcitosazon.

Da die Vermuthung nahe lag, dass der von uns benutzte Dulcit aus Melampyrum verschieden sei von dem Reductionsproducte der Galaktose, so haben wir das letztere nach der Vorschrift von Bouchardat[3]) dargestellt und mit Brom und Soda oxydirt. Das erhaltene Osazon zeigt denselben Schmelzpunkt 205 bis 206°.

---

[1]) Vergl. Gilmer, Ann. Chem. Pharm. 123, 376.

[2]) Diese Berichte XX, 826.

[3]) Annal. chim. phys. IV, 27, 79.

698. K. E. Schulze: Bemerkungen zur Titration von Pyridinbasen.

(Eingegangen am 29. December.)

Die Titration der Pyridinbasen scheiterte bisher an dem Umstande, dass die gebräuchlichen Indicatoren hier ihren Dienst versagten. Nachdem es Verfasser gelungen ist, im Eisenchlorid bez. Eisenoxydhydrat einen genügend scharfen Indicator aufzufinden, steht der Titrirung, wie die folgenden Versuche zeigen, nichts mehr im Wege.

1) 5 ccm reines Pyridin wurden gelöst in 100 ccm Wasser. 25 ccm der Lösung wurden versetzt mit 1 ccm einer fünfprocentigen wässrigen Eisenchloridlösung. Es schied sich rothbraunes flockiges Eisenoxydhydrat ab, bis zu dessen Verschwinden vorsichtig Normal-Schwefelsäure zugefügt wurde.

Verbraucht: 15.5 ccm, 15.4 ccm, 15.5 ccm.

Berechnet: 15.5 ccm. Spec. Gewicht des Pyridins: 0.98.

2) 1 g γ-Picolin aus Quecksilberdoppelsalz wurde gelöst in ca. 40 ccm Wasser. Nach Zusatz von 1 ccm Eisenchlorid wurden zur Lösung des Oxydhydrats verbraucht: 10.5 ccm Normal-Schwefelsäure; berechnet: 10.73.

2 g γ-Picolin gelöst in ca. 50 ccm Wasser verbrauchten 21.3 ccm Normal-Schwefelsäure. Berechnet: 21.46.

3) 5 ccm Handelspyridin wurden gelöst in 100 ccm Wasser. 25 ccm der Lösung verbrauchten 12.7 ccm, 25 ccm der Lösung andrer Sorte verbrauchten 12.2 ccm, 25 ccm der Lösung englischer Herkunft verbrauchten 13.1 ccm Normal-Schwefelsäure.

Bei der Titration letztgenannter Mengen verfährt man so, dass man 10 ccm der Säure auf ein Mal zufliessen lässt, den Rest in Mengen von 3—4 Tropfen. Nach jedem Zusatz rührt man mit einem Glasspatel gut um und wartet etwa $^1/_2$ bis 1 Minute bis zu neuem Zusatz.

Die austitrirte Lösung ist wasserhell.

Chemische Fabrik Lindenhof, C. Weyl & Co.

Mannheim, den 20. December 1887.

699. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Oxalessigester II.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. December).

Zur Vervollständigung früherer Angaben[1]) erlaube ich mir, in Kürze weitere Mittheilung über den Oxalessigester zu machen.

Was zunächst die Darstellung desselben anbelangt, so ist schon erwähnt worden[2]), dass dieselbe sich auch mit Natriumäthylat bewerkstelligen lässt. Man bereitet sich letzteres aus einer gewogenen Menge Natrium und befreit es im Wasserstoffstrom bei 200^0 vollständig von Alkohol. Zu dem porösen weissen Rückstand giebt man direct die einem Molekül entsprechende Quantität Oxalester, welcher mit dem vierfachen Gewicht absoluten Aethers verdünnt ist. Durch anhaltendes Schütteln gelingt es, das Natriumäthylat in Lösung zu bringen, indem man eine zu starke Erwärmung durch Abkühlen verhindert. Wahrscheinlich entseht hierbei in der Weise, wie Claisen beim Benzoësäureester beobachtete[3]), eine Verbindung von Oxalsäureester und Natriumäthylat[4]), welche in diesem Falle sich durch ihre Aetherlöslichkeit auszeichnet. Giebt man zu der trüben Flüssigkeit dann einen kleinen Ueberschuss von Essigester, so scheidet sich nach einiger Zeit von selbst, rascher beim Erwärmen, der Natriumoxalessigester, $COOC_2H_5 . CO . CHNa . COOC_2H_5$, aus.

Die Ausbeute ist nach diesem der Claisen'schen Benzoylessigestersynthese[5]) analogen Verfahren ungefähr gleich der früher angegebenen. In günstigem Falle beträgt sie über 70 pCt. der Theorie. Höchst einfach wird die Gewinnung des Oxalessigesters durch Anwendung einer alkoholischen Lösung von Natrium, welche zuerst mit Oxalester und dann mit Essigester in den berechneten Quantitäten versetzt wird. Die Menge der erhaltenen Natriumverbindung blieb aber im letzteren Falle immer unter 50 pCt. der Theorie.

Diese Berechnungen beziehen sich auf die Gleichung:

$$COOC_2H_5 . COOC_2H_5 + CH_3 . COOC_2H_5 + Na$$
$$= COOC_2H_5 . CO . CHNa . COOC_2H_5 + C_2H_5OH + H.$$

---

1) Diese Berichte XIX, 3225.

2) Diese Berichte XX, 2930 Anmerkung.

3) Diese Berichte XX, 651.

4) Eine solche Verbindung $COOC_2H_5 . C \begin{matrix} / OC_2H_5 \\ - OC_2H_5 \\ \backslash ONa \end{matrix}$ nimmt auch Armstrong zur Erklärung der Zersetzung des Oxalesters durch Natriumäthylat an. (Chem. News 29, 44).

5) Claisen und Lowmann, Diese Berichte XX, 651 und 2181.

Ich habe früher versucht [1]), durch Verdoppelung der Natriummenge eine grössere Ausbeute zu erzielen. In der That entstand häufig mehr Natriumverbindung. Als es jedoch durch gewisse Vorsichtsmassregeln gelang, den Oxalessigester zu reinigen, stellte sich heraus, dass dieselbe kein einheitlicher Körper war und wahrscheinlich Natriumketipinsäureester und Natriumäthylat enthielt. Die Anwendung von mehr als einem Atom Natrium auf ein Molekul Oxalester ist also nicht zu empfehlen.

Der durch Zersetzung der Natriumverbindung mit verdünnten Säuren gewonnene Oxalessigester lässt sich im Vacuum destilliren, wenn man das übliche Trocknen mittels Kaliumcarbonat unterlässt, welches theilweise von dem öligen Ester gelöst wird und dann beim Erwärmen völlige Zersetzung veranlasst. Er destillirt unter einem Drucke von 24 mm bei 131—132° und bildet ein farbloses Oel von den früher angegebenen Eigenschaften.

Der Oxalessigester ist nach Obigem ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial zu weiteren Synthesen. Die begonnenen Versuche führe ich im Folgenden an.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Ester in eigenthümlicher Weise. Unter Gasentwickelung verwandelt er sich in eine braune, dicke Flüssigkeit. Destillirt man dieselbe im Vacuum, so geht ein klares farbloses und hochsiedendes Oel über, welches sich als sehr indifferent erweist. Dieselbe Erscheinung zeigen alle Substitutionsproducte des Oxalessigesters, insbesondere der Phenyloxalessigester [2]) und der aus der Vereinigung von Oxalester und Bernsteinsäureester entstehende Körper.

Leitet man trockenes Ammoniak in die ätherische Lösung, so scheidet sich sofort ein krystallinisches weisses Derivat aus, dessen Untersuchung noch nicht beendet ist.

Anilin wirkt unter Wasseraustritt ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade erstarrt das Oel zu einem Brei feiner Kryställchen.

Phenylhydrazin [3]) liefert unter Wasseraustritt das normale Derivat, $C_{14}H_{18}N_2O_4$, welches in Blättchen krystallisirt und bei 76 bis 78° schmilzt.

Vermischt man die alkoholischen Lösungen von Oxalessigester und Harnstoff, so krystallisirt nach einigen Tagen eine farblose Substanz aus, der offenbar die Formel $C_9H_{14}N_2O_5 + C_2H_5OH$ zukommt.

---

[1]) Diese Berichte XX, 590.

[2]) Diese Berichte XX, 592.

[3]) Diese Berichte XIX, 3227.

Das Hydroxylamin-derivat ist ölig. Dasselbe ist nicht näher untersucht worden, da Piutti[1]) dasselbe dargestellt und durch Reduction in inactive Asparaginsäure übergeführt hat.

Salpetrige Säure giebt ein in der Kälte krystallisirendes Isonitrosoderivat.

Versuche, die Methylgruppe durch Jodmethyl und Natrium oder Natriumäthylat in den Oxalessigester einzuführen, sind bisher von geringem Erfolge begleitet gewesen. Die stärker saure Natur des Oxalessigesters und die Unbeständigkeit desselben gegen Natriumäthylat erschweren hier die Durchführung der Reaction, die beim Acetessigester und verwandten Körpern so leicht gelingt. In der folgenden Mittheilung ist die Darstellung des Methyloxalessigesters auf anderem Wege beschrieben.

---

700. Wilhelm Wislicenus und Eduard Arnold: Ueber den Methyloxalessigester.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. December.)

In derselben Weise, wie von dem Einen von uns aus Oxalsäure- und Essigsäureester der Oxalessigester gewonnen wurde, vereinigen sich auch andere Fettsäureester mit dem Oxalester, Homologe des Oxalessigesters bildend. So entsteht der Methyloxalessigester nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Oxalester}}{C_6H_{10}O_4} + \underset{\text{Propionsäureester}}{C_5H_{10}O_2} + NaOC_2H_5 = \underset{\text{Natriummethyloxalessigester}}{C_9H_{13}O_5Na} + 2\,C_2H_5OH.$$

Die Synthese lässt sich sowohl mit Natrium als auch mit Natriumäthylat ausführen, doch ist in dem vorliegenden Falle das letztere vorzuziehen. Man verfährt am besten so, dass man, wie in der vorstehenden Mittheilung beschrieben ist, alkoholfreies Natriumäthylat mit Aether und Oxalester in dem von der Gleichung geforderten Mengenverhältnisse zusammenbringt und einen kleinen Ueberschuss von Propionsäureester hinzufügt. Nach mehrstündigem Erwärmen krystallisirt die reine Natriumverbindung zu etwa 40—50 pCt. der Theorie aus. Aus derselben erhält man durch verdünnte Säuren den

---

[1]) Rendi conti della R. Accademia dei Lincei 1887, 300.

freien Methyloxalessigester $COOC_2H_5 . CO . CH(CH_3) . COOC_2H_5$ als farbloses Oel, welches unter einem Druck von 23 mm bei 137—138° siedet. Er ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Alkali. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerfällt er in Oxalsäure und Propionsäure nach der Gleichung:

$$COO . C_2H_5 . CO . \vdots CH(CH_3) . COOC_2H_5 + 3KOH$$
$$= COOK . COOK + CH_3 . CH_2 . COOK + 2C_2H_5OH.$$

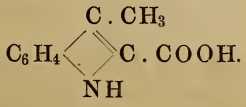
Erstere wurde durch ihr Kalksalz, letztere durch das Silbersalz nachgewiesen. In anderem Sinne erfolgt die Spaltung, wenn man den Ester mit verdünnter wässeriger Schwefelsäure kocht.

Unter Entwickelung von Kohlensäure entsteht Propionylameisensäure:

$$COOC_2H_5 . CO . CH(CH_3) . COOC_2H_5 + 2H_2O$$
$$= CO_2 + CH_3 . CH_2 . CO . COOH + 2C_2H_5OH.$$

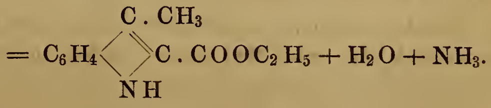
Letztere wurde der wässerigen Lösung mit Aether entzogen und durch Destillation gereinigt. Siedepunkt (78—81° bei 23 mm Druck), Silbersalz und Analyse ergaben die Identität mit der von Claisen und Moritz[1]) aus dem Propionylcyanid dargestellten Säure.

Das Phenylhydrazinderivat der Säure, durch Versetzen der wässrigen Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 144—145°. Es besitzt die Formel $CH_3 . CH_2 . C(N_2H . C_6H_5) . COOH$. Merkwürdig leicht geht dieses Product in ein Indolderivat über. Erwärmt man nämlich eine Lösung desselben in alkoholischer Schwefelsäure und fällt die erkaltete Flüssigkeit mit Wasser, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, welcher der Aethylester der Skatolcarbonsäure von folgender Constitution ist:



Es entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . N_2H = C<^{CH_2 . CH_3}_{COOH} + C_2H_5OH$$



[1]) Diese Berichte XIII, 2121.

Die Säure selbst schmilzt bei 164—165°, dabei in Kohlensäure und Skatol zerfallend. Trotz dieser Aehnlichkeit ist sie aber nicht identisch mit der von E. Salkowski[1]) aus dem Darminhalt isolirten Säure. Sie unterscheidet sich von letzterer durch die Krystallform (Nädelchen), die geringere Löslichkeit in Wasser und durch das Ausbleiben der von Salkowski angegebenen Farbenreactionen mit Ausnahme der bei unserer Säure ebenfalls, aber schwieriger auftretenden Färbung durch Eisenchlorid. Die Reactionen, welche der Oxalessigester zeigt, wiederholen sich beim Methyloxalessigester. Dargestellt sind bis jetzt Phenylhydrazin- und Pyrazolonderivat.

Wir theilen diese Beobachtungen mit, da Piutti[2]) die Absicht hat, das Hydroxylaminderivat des Methyloxalessigesters darzustellen und von ihm ausgehend zu einer Methylasparaginsäure zu gelangen. Erwähnt sei schliesslich noch, dass wir aus Oxalester und Buttersäureester den Aethyloxalessigester dargestellt haben, und dass nach den Versuchen des Einen von uns reiner Isobuttersäureester sich unter den gleichen Bedingungen nicht mit Oxalester vereinigen lässt, eine Thatsache, welche für die theoretische Deutung der Ketonsäureestersynthese von Wichtigkeit ist.

---

701. P. Raikow: Zur Geschichte der α-Methylzimmtsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Eingegangen am 30. December.]

Für die α-Methylzimmtsäure, $C_6H_5 . CH : C(CH_3) . COOH$, welche meist — freilich wenig passend — als Phenylcrotonsäure bezeichnet wird, finden sich betreffs der Höhe des Schmelzpunktes in der Literatur abweichende Angaben. Perkin giebt 82° an, ebenso Conrad und Hodjkinson, während Conrad und Bischoff und ganz neuerdings auch Edeleano 78° fanden.

Auf Veranlassung von Hrn. Professor Dr. Wislicenus mit einer Untersuchung der genannten Säure auf ihre möglichen geometrischen

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 9, 8.

[2]) Rendi conti della R. Accademia dei Lincei, 1887, 303.

Isomerieverhältnisse beschäftigt, habe ich sie wiederholt nach Perkin's Verfahren dargestellt und beim Umkrystallisiren aus Ligroïn zwei ganz verschiedene Krystallformen beobachtet, welche sich auch durch verschiedene Schmelzpunkte unterscheiden, aber gleich zusammengesetzt sind. Beim Erkalten der heiss gesättigten Ligroïnlösung schiessen zuerst bald lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln, bald aus monoklinen Täfelchen bestehende Warzen, hierauf beide Formen nebeneinander an. Leider ist der Unterschied in der Löslichkeit ein so geringer, dass eine Trennung beider Formen durch Umkrystallisiren allein nicht möglich ist und daher durch mechanisches Auslesen erfolgen muss. Die Nadeln schmelzen unmittelbar und nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 74°, die Warzen dagegen zunächst bei 80° und nach dem Umkrystallisiren zwischen 81 und 82°. Letzterer Schmelzpunkt bleibt constant, so lange die Krystallform erhalten bleibt.

Die gleiche Zusammensetzung beider Modificationen ist nach ihrer eigenen Analyse und derjenigen ihrer Silber- und Baryum-Salze nicht zweifelhaft.

Die in zu Warzen vereinigten Täfelchen krystallisirende, bei 81° bis 82° schmelzende Säure geht bei oft wiederholtem Umkrystallisiren schliesslich vollkommen in die prismatische von 74° Schmelzpunkt über, letztere dagegen nach meinen bisherigen Beobachtungen niemals in die erstere. Auf die relativen Ausbeuten von beiden ist die Temperatur während der Reaction zwischen Benzaldehyd, Propionsäureanhydrid und Natriumacetat von wesentlichem Einflusse. Als die Synthese bei 135° durch 24stündiges Erhitzen bewerkstelligt wurde, erhielt ich 54 pCt. der theoretischen Ausbeute und zwar 24 pCt. Warzen und 30 pCt. Nadeln, während bei 175° (gleiche Zeitdauer) 56 pCt. Nadeln und gar keine Warzen erhalten wurden.

Ich bin gegenwärtig mit der genaueren Untersuchung der beiden beschriebenen Zustände der α-Methyl-Zimmtsäure beschäftigt und werde demnächst ausführlicher berichten.

Leipzig, I. chemisches Universitätslaboratorium.

702. Francis R. Japp und Felix Klingemann: Ueber sogenannte »gemischte Azoverbindungen«.

(Eingegangen am 17. December.)

In unserer letzten Mittheilung über Benzol-α-azopropionsäure machten wir darauf aufmerksam, dass diese Säure mit der Phenylhydrazinbrenztraubensäure von E. Fischer und Jourdan höchst wahrscheinlich identisch sei. Ein weiterer Vergleich der nach unserer Methode dargestellten Säure mit der Fischer-Jourdan'schen hat diese vermuthete Identität bestätigt.

Wir glauben nun, durch weiter unten zu besprechende Versuche beweisen zu können, dass diejenigen sogenannten »gemischten Azoverbindungen«, welche durch Einwirkung von Diazosalzen auf Verbindungen vom Acetessigestertypus entstehen, in Wirklichkeit Hydrazide sind. Es gilt dieser Beweis, streng genommen, bis jetzt nur für das von uns untersuchte »Benzolazoaceton«; triftige Analogiegründe führen uns aber dazu, die so gewonnene Anschauung auf die anderen Verbindungen dieser Klasse auszudehnen.

Wie wir erst kürzlich mittheilten, lässt sich im »Benzolazoaceton« durch Einwirkung von Natriumäthylat und Jodalkyl ein Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzen. Nach der damals herrschenden Ansicht über die Constitution des »Benzolazoacetons« konnten die so zu erhaltenden Verbindungen nur die Formel:

$$CH_3 . CO . CHR . N_2 . C_6H_5$$

besitzen. Ist dagegen das »Benzolazoaceton« ein Hydrazid von der Formel:

$$CH_3 . CO . CH : N . NHC_6H_5 ,$$

so würde vermuthlich die Alkylgruppe am Stickstoff zu stehen kommen. Zwischen den beiden Formeln liesse sich durch Reduction eines Alkylderivates entscheiden, indem man einerseits Anilin, andererseits ein alkylirtes Anilin erhalten sollte.

Da aber diese Alkylderivate nur schwer in grösserer Ausbeute zu erhalten sind und die Reinigung kleinerer Mengen von Alkylanilinen keine leichte Aufgabe ist, zogen wir vor, durch Einwirkung von Natriumäthylat und Chloressigsäureäthylester die Gruppe $— CH_2 . COOC_2H_5$ in das »Benzolazoaceton« einzuführen und die daraus zu erhaltende Säure zu reduciren. Auf diese Art müsste statt eines Basengemenges eine Säure und eine Base bei der Reduction entstehen, was die Trennung der Producte sehr erleichtern würde. Zweitens wäre, zur Beantwortung der vorliegenden Frage, nur zwischen Anilin und Anilidoessigsäure, statt zwischen Anilin und etwa Methylanilin zu unterscheiden.

Der wie oben angegeben dargestellte Ester[1]) wurde gleich mit Kalilauge verseift. Die durch Salzsäure gefällte und aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirte Säure bildete gelbe, bei 161—162° unscharf unter starker Zersetzung schmelzende Nadeln. Die Analyse stimmte zur erwarteten Formel $C_{11}H_{12}N_2O_3$.

	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
C	60.0	59.9 pCt.
H	5.5	5.6 »
N	12.7	13.3 »

Bei der Reduction, sowohl mit Natriumamalgam, als mit Zinn und Salzsäure, wurde Anilidoessigsäure erhalten, welche bei 126—127° schmolz und mit einer Probe einer aus Bromessigsäure und Anilin dargestellten Säure in allen Punkten übereinstimmte. Bei der Analyse wurde gefunden: N 9.6; berechnet für $C_8H_9NO_2$: 9.3 pCt. Anilin wurde nicht gebildet, dagegen trat bei der Reduction mit Natriumamalgam starker Ketingeruch auf.

Die Säure $C_{11}H_{12}N_2O_3$ hat folglich die Constitution

$$CH_3 . CO . CH : N . N<\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2 . COOH \end{matrix}$$

und das »Benzolazoaceton« besitzt die oben angegebene Hydrazidformel.

Als Bestätigung dieser Ansicht darf Folgendes gelten. Vor Kurzem hat v. Pechmann aus Methylglyoxal und Phenylhydrazin die Verbindung

$$\begin{matrix} CH : N . NH . C_6H_5 \\ CH_3 . C : N . NH . C_6H_5 \end{matrix}$$

dargestellt, welche sich, wie dieser Forscher zeigt, ebenfalls aus Isonitrosoaceton und überschüssigem Phenylhydrazin erhalten lässt. Ist nun die obige Ansicht über die Constitution des »Benzolazoacetons« richtig, so sollte dessen Phenylhydrazinverbindung mit der v. Pechmann'schen Verbindung identisch sein. Dies ist in der That der Fall. Wir haben die Verbindung aus »Benzolazoaceton« und Phenylhydrazin dargestellt und mit der aus Isonitrosoaceton und Phenylhydrazin zu erhaltenden verglichen. Beide krystallisiren in völlig gleichen Formen und schmelzen, wie von v. Pechmann angegeben, bei 145°.

Beide geben mit concentrirter Schwefelsäure, wie wir beobachtet haben, folgende Farbenreactionen. Sie lösen sich mit olivengrüner Farbe, die sehr bald in Schieferblau umschlägt. Bei mehrstündigem Stehen verwandelt sich die Farbe in Violett. Ein Tropfen der blauen

[1]) Einzelheiten über die etwas schwierige Darstellung theilen wir an anderem Orte mit.

oder violetten Lösung in eine Porzellanschale gegossen, giebt beim Anhauchen zuerst eine grüne, später eine gelbe Farbe. Bei der Analyse lieferte unsere Verbindung 22.1 pCt. Stickstoff (berechnet für $C_{15}H_{16}N_4$: N 22.2 pCt.).

Nach dem Ergebniss dieser Versuche möchten wir auch die von uns aus Monoalkylacetessigestern und Diazosalzen dargestellten »Benzolazofettsäuren«[1]) als Hydrazide betrachten. In ihren Bildungsweisen und in der Art, wie die Stickstoffgruppe an die Fettgruppe gebunden ist, sind sie den Isonitrosofettsäuren analog. Man hat die Bildung von Isonitrosopropionsäure aus Methylacetessigester und salpetriger Säure auf der einen Seite und aus Brenztraubensäure und Hydroxylamin auf der anderen Seite; und damit vergleichbar sind die Bildungsweisen von Phenylhydrazinbrenztraubensäure (»Benzolazopropionsäure«): erstens aus Methylacetessigester und Diazobenzolsalzen, und zweitens aus Brenztraubensäure und Phenylhydrazin. In den beiden Fällen, wo Methylacetessigester angewendet wird, findet die Reaction, der Einführung einer zweiwerthigen Gruppe entsprechend, unter gleichzeitiger Verdrängung von Wasserstoff (resp. Natrium) und Acetyl statt.

Der Parallelismus zwischen salpetriger Säure und Diazobenzol bei der Bildung von Isonitrosoverbindungen und Hydraziden würde deutlicher hervortreten, wenn man das freie Diazobenzol als Anilid der salpetrigen Säure betrachtete. Man könnte dann auch die Bildung der Hydrazide mittelst Diazobenzol ohne Zuhülfenahme einer Umlagerung erklären. Folgende Zusammenstellung würde die gegenseitigen Beziehungen der vier Substanzen, welche zur Bildung von Isonitrosoverbindungen resp. Hydraziden führen können, erläutern:

$$\begin{array}{ccc} ON.OH & \longleftrightarrow & H_2N.OH \\ \updownarrow & & \updownarrow \\ ON.NHC_6H_5\,(?) & \longleftrightarrow & H_2N.NHC_6H_5 \end{array}$$

Freies Diazobenzol[2]).

Wir gedenken, durch Einwirkung von Alkylhalogenen auf die Metallverbindungen des Diazobenzols und nachherige Reduction der etwa zu erhaltenden Aether Aufschluss über die Constitution des Diazobenzols zu gewinnen.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2942.

[2]) Ein Diazobenzol von dieser Constitution würde mit Säuren unter Wasserabspaltung Salze von der von Strecker angegebenen Formel liefern.

Nach obiger Vorstellung dürften auch Nitrosamine secundärer Basen im Stande sein, mit Acetessigester zu reagiren.

Als wahre gemischte Azoverbindung ist wohl Fischer und Ehrhard's Azophenyläthyl zu betrachten, welches von dem isomeren Aethylidenphenylhydrazin ganz verschieden ist.

Die Frage, ob die Benzolazonaphtole Azoverbindungen oder Hydrazide sind, ist schon von Zincke[1]) erörtert worden. Durch Reduction der Alkylverbindungen liesse sich auch hier eine Entscheidung treffen. Ferner könnte man durch Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf α-Naphtochinon Zincke und Bindewald's Methyläther des Benzolazo-α-naphtols resp. ein Isomeres erhalten, was ebenfalls zu einer Entscheidung führen könnte.

Diesbezügliche Versuche beabsichtigen wir auszuführen.

London, 15. December. Normal School of Science.

---

703. Rob. Mauzelius: Ueber die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf salzsaures α-Naphtylamin bei niedriger Temperatur.

(Eingegangen am 22. December.)

O. Witt hat eine Naphtylaminsulfonsäure beschrieben, die er durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf salzsaures α-Naphtylamin bei niedriger Temperatur erhalten hat[2]).

Diese Säure habe ich unter Leitung des Hrn. Prof. F. T. Cleve etwas näher studirt, um ihre Constitution möglicherweise herauszufinden. Die Säure wurde genau nach Witt's Vorschriften dargestellt, doch habe ich sie nach einer anderen Methode gereinigt. Das rohe Calciumsalz wurde nämlich in Wasser gelöst und die Lösung der Krystallisation überlassen. Dabei schied sich ein Theil des Salzes in grossen, dünnen, fast farblosen Blättern aus. Die Mutterlauge wurde eingeengt und so wurden neue Mengen des Salzes gewonnen. Sämmtliche Krystallisationen wurden aus Alkohol umkrystallisirt. Das Salz wurde auf ein Saugfilter gebracht, mit wenig Alkohol ausgewaschen und so gleich rein erhalten.

Die Säure, aus dem so erhaltenen Calciumsalze ausgefällt, besteht aus feinen Nädelchen, die nur eine geringe Neigung besitzen, sich an der Luft zu färben. Diese Säure wurde mittelst salpetriger Säure in die entsprechende Diazoverbindung, und diese durch Kochen mit con-

[1]) Diese Berichte XVII, 3026.
[2]) Diese Berichte XIX, 578.

centrirter Salzsäure in Chlornaphtalinsulfonsäure übergeführt, die Lösung mit Kaliumcarbonat neutralisirt und das so erhaltene Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid destillirt. Auf diese Weise erhielt ich ein Dichlornaphtalin, welches bei 107° schmolz. Es war also γ-Dichlornaphtalin. Dies hat Cleve früher aus α-Amidonaphtalinsulfonsäure erhalten.

Um daher zu entscheiden, ob die Witt'sche Säure mit dieser identisch war oder eine Umlagerung bei der Phosphorpentachloridreaction eingetreten wäre, stellte ich folgende Salze dar:

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_8NSO_3K + H_2O$, krystallisirte in Nadeln oder kleinen Prismen. Sehr leicht löslich. Verwitterte nicht über Schwefelsäure.

Analyse:

0.6081 g verloren bei 100—110° 0.0383 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6.33	6.45 pCt.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_8NSO_3Na + H_2O$, wurde in plattgedrückten, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln erhalten, die sehr löslich waren. Verwitterte nicht über Schwefelsäure und verlor bei 110° kein Wasser.

Analyse:

0.4318 g verloren bei 140° 0.0298 g Wasser und ergaben 0.116 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
Na	8.71	8.75 pCt.
H_2O	6.90	6.84 »

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ba + 6H_2O$, krystallisirte in kleinen Blättern, zu sternförmigen Aggregaten vereinigt. Sehr leicht löslich. Verwitterte langsam über Schwefelsäure.

Analyse:

0.4536 g verloren bei 100° 0.0708 g Wasser und ergaben 0.15 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
Ba	19.44	19.88 pCt.
H_2O	15.61	15.67 »

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ca + 9H_2O$, krystallisirte in grossen, perlmutterglänzenden Tafeln, die in heissem Wasser sehr löslich waren. Verwitterte leicht über Schwefelsäure.

Analyse:

0.6352 g verloren bei 130° 0.1636 g Wasser und ergaben 0.1288 g $CaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet
Ca	5.96	6.19 pCt.
H_2O	25.76	25.08 »

Das Magnesiumsalz, $(C_{10}H_8NSO_3)_2Mg + 8H_2O$, krystallisirte in sechsseitigen, rhombischen Blättern, die in Wasser ziemlich leicht löslich waren. Verwitterte ein wenig über Schwefelsäure.

Analyse:

0.9026 g verloren über Schwefelsäure 0.042 g, bei 100° noch 0.1125 g und bei 160° noch 0.064 g (Gesammtverlust 0.2185 g) und ergaben 0.1698 g Magnesiumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
Mg	3.76	3.92 pCt.
H_2O	24.21	23.53 »

Das Silbersalz wurde als ein weisser, nicht krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher sich im Tageslicht allmählich schwärzte.

Alle diese Salze stimmen mit den Salzen der α-Amidonaphtalinsulfonsäure[1]) sehr genau überein.

Ausserdem wurde auch das Zinksalz, $(C_{10}H_8NSO_3)_2Zn + 9H_2O$, dargestellt. Krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in plattgedrückten Nadeln, die sehr charakteristisch sind. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Verwittert rasch über Schwefelsäure.

Analyse:

I. 0.4276 g zwischen Fliesspapier gepresstes Salz verloren über Schwefelsäure 0.0994 g und bei 180° noch 0.0012 g Wasser und ergaben 0.1 g Zinksulfat.

II. 0.6984 g verloren bei 200° 0.1644 g Wasser und ergaben 0.1645 g Zinksulfat.

	Gefunden		Berechnet
Zn	9.44	9.51	9.69 pCt.
H_2O	23.67	23.54	24.14 »

Aus dem Gesagten geht mit Bestimmtheit hervor, dass **die aus salzsaurem α-Naphtylamin und rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur erhaltene Säure die α-Amidonaphtalinsulfonsäure ist.** Dass Witt sie indessen als eine neue, von α-Amidonaphtalinsulfonsäure verschiedene Säure hinstellen zu sollen geglaubt hat, kann durch Folgendes erklärt werden:

Witt hat seine Säure durch Ueberführen des rohen Calciumsalzes in Natriumsalz und durch Umkrystallisiren dieses Salzes zuerst aus Alkohol und dann mehrmals aus heissem Wasser gereinigt. Als ich mit einem Theile des unreinen Calciumsalzes genau nach seinen Vorschriften verfuhr, bekam auch ich ein Natriumsalz, das $5H_2O$ enthielt, die zum grössten Theile über Schwefelsäure weggingen. Es erschien unmöglich, durch Umkrystallisiren dieses Salzes reines Natrium-α-amidonaphtalinsulfonat zu erhalten. Als aber das Natriumsalz in Calciumsalz übergeführt und dieses aus Alkohol und dann aus

---

[1]) Verhandl. d. schwed. Akademie d. Wissenschaften 1875, No. 9.

Wasser umkrystallisirt wurde, erhielt ich sogleich die charakteristischen Krystalle von dem Calciumsalze der α-Amidonaphtalinsulfonsäure. Es scheint also, als wenn der Unterschied im Wassergehalt von einer minimalen Verunreinigung abhängt, die durch Umkrystallisiren des Natriumsalzes nicht zu entfernen möglich ist.

In dem mir soeben zukommenden Hefte dieser Berichte findet sich eine Mittheilung von Hugo Erdmann, in welcher er ein aus der Witt'schen Naphtalidinsulfonsäure dargestelltes Dichlornaphtalin beschreibt[1]). Da meine Mittheilung aber schon geschrieben war und ich die Säure auch durch Darstellung der wichtigsten Salze identificirt habe, glaubte ich doch die Mittheilung veröffentlichen zu sollen.

---

704. Rob. Mauzelius: Ueber die $\alpha_1 = \alpha_2$-Bromnaphtalinsulfosäure.

(Eingegangen am 22. December.)

Diese Säure ist ursprünglich von Darmstädter und Wichelhaus[2]) durch Einwirkung von Brom auf α-Naphtalinsulfonsäure dargestellt. Diese Verfasser beschrieben indessen nur das Kaliumsalz und die freie Säure, welche sie als einen dunkelfarbigen Syrup angeben, der im Exsiccator nur allmählig erstarrt und dann bei 104° schmilzt.

Später ist sie auch von Jolin[3]) auf dieselbe Weise dargestellt. Er beschreibt das Chlorid uud Amid der Säure und das entsprechende Dibromnaphtalin (γ-Dibromnaphtalin, Schmelzpunkt 129°), wodurch die Säure sich als ein $\alpha_1 = \alpha_2$-Derivat erwies.

Ich erhielt die Säure auf folgende Weise. $\alpha_1 = a_2$-Diazonaphtalinsulfonsäure wurde portionenweise in erwärmte, starke Bromwasserstoffsäure eingetragen, wobei unter heftiger Stickstoffentwickelung eine dunkelfarbige Lösung nebst einer geringen Menge eines ungelösten dunkeln Productes entsteht, welches, wegen der Unmöglichkeit, es rein zu erhalten, nicht näher untersucht wurde. Die Lösung wurde

---

[1]) Diese Berichte XX, 3185.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 152, 303.

[3]) Verhandl. der schwed. Akademie der Wissensch. 1877, No. 7.

mit Kaliumcarbonat neutralisirt, wobei sich das in kaltem Wasser schwer lösliche Kaliumsalz abschied. Dies wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, wohl getrocknet und fein gepulvert, mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben. Bei der Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser erhielt ich eine zähe allmählig erhärtende Masse. Aus dieser wurde das Chlorid mit heissem Aether ausgezogen, wonach es durch Umkrystallisiren zuerst aus Eisessig und dann aus Aether gereinigt wurde.

Als das Chlorid mit Wasser in zugeschmolzenem Rohre bis 130° erhitzt wurde, resultirte eine röthliche Lösung, die nach freiwilliger Verdunstung eine dunkelfarbige Flüssigkeit zurückliess, die im Exsiccator zu einer festen blättrigen Masse erstarrte, welche bei 126° schmolz. Weil die Säure gefärbt war und ich aus Mangel an Material dieselbe nicht reinigen konnte, wage ich den Schmelzpunkt nicht als sicher hinzustellen.

Salze der $\alpha_1 = \alpha_2$-Bromnaphtalinsulfonsäure.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6BrSO_3)_2Ba + H_2O$, aus dem Chloride durch Kochen mit Baryumhydrat erhalten, krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in farblosen, undeutlichen Krystallen. Schwer löslich. Verliert bei 100° kein Wasser.

Analyse:

0.3412 g verloren bei 180° 0.0084 g Wasser und ergaben 0.109 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
Ba	18.78	18.87 pCt.
H_2O	2.46	2.48 »

Das Silbersalz, $C_{10}H_6BrSO_3Ag$, wurde aus dem Baryumsalze mit Silbersulfat erhalten. Ziemlich schwer löslich. Krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in hellgelben, glänzenden Schuppen. Enthält kein Wasser und wird bei 100° nicht zersetzt.

Analyse:

0.3369 g ergaben 0.1215 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet
Ag	27.15	27.41 pCt.

Chlorid der $\alpha_1 = \alpha_2$-Bromnaphtalinsulfonsäure.

Das Chlorid wird in Chloroform leicht gelöst, bei dessen freiwilliger Verdunstung es in Form grosser, wohl ausgebildeter Krystalle zu erhalten ist. Schmelzpunkt 94° (nach Jolin 90°). Wird von Wasser bei 100° leicht und bei 130° nur langsam angegriffen.

see errata, V. 21, p. 453

Analyse:

0.2892 g ergaben 0.3118 g Chlorsilber + Bromsilber.

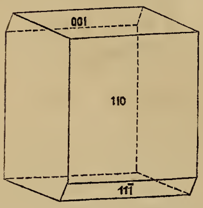
	Gefunden	Berechnet
Br + Cl	37.55	37.80 pCt.

Die Krystalle sind gütigst von Hrn. Helge Bäckström im Mineralogischen Institut der Hochschule Stockholm's untersucht. Ich theile hier seine Resultate mit:

»Krystallsystem: Asymetrisch, mit der von mir früher untersuchten Chlorverbindung isomorph.

Formen:

oP (001); ∞P′, (110); ∞′,P (1$\bar{1}$0); P, (11$\bar{1}$).



Winkel:

(001) : (110) = 81° 21½′
(001) : (1$\bar{1}$0) = 85° 30′
(110) : (1$\bar{1}$0) = 86° 50′
(11$\bar{1}$) : (001) = 48° 45½′
(11$\bar{1}$) : (110) = 49° 53′.

Da von diesen Winkeln nur vier unabhängig sind, konnte das Achsenverhältniss nicht berechnet werden.

Habitus der Krystalle: Würfelähnlich.

Ziemlich gute Spaltbarkeit nach oP.

Eine Auslöschungsrichtung macht auf (001) mit der Kante gegen (110) einen in dem ebenen spitzen Winkel belegenen Winkel von ca. 24°. Auf (1$\bar{1}$0) geht die Auslöschung die Kante gegen (110) parallel; auf (110) tritt eine optische Achse senkrecht aus, die Auslöschungsrichtung konnte desshalb nicht beobachtet werden.«

Amid der $\alpha_1 = \alpha_2$-Bromnaphtalinsulfonsäure.

Das Amid wurde aus dem Chloride mit Ammoniak und Alkohol erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in schwach gelbgefärbten Nadeln. Schmelzpunkt 232—233°. Jolin giebt den Schmelzpunkt zu 205° an, bemerkt aber, dass dasselbe schon unter 200° zu schmelzen anfing. Es ist also nicht unwahrscheinlich, dass die von Jolin vorher beschriebene $\alpha_1 = \alpha_2$-Bromnaphtalinsulfonsäure von einer isomeren Säure nicht ganz frei war.

Analyse:

0.2706 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben 11.2 ccm Stickstoff über Kalilauge bei 13.2° und 758 mm gemessen.

	Gefunden	Berechnet
N	4.95	4.90 pCt.

Aethylester der $\alpha_1 = \alpha_2$-Bromnaphtalinsulfonsäure.

Der Aethylester aus dem Silbersalze mit Aethyljodid erhalten, krystallisirte in wohl ausgebildeten Krystallen, die in Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol leicht löslich sind. Schmelzpunkt 51^0.

Analyse:

I. 0.2569 g ergaben bei Verbrennung mit Bleichromat 0.4329 g Kohlensäure und 0.0892 g Wasser.

II. 0.335 g ergaben 0.1986 g Bromsilber.

III. 0.2629 g ergaben 0.1925 g Baryumsulfat.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	45.96	—	—	45.71 pCt.
H	3.87	—	—	3.49 »
Br	—	25.22	—	25.40 »
S	—	—	10.07	10.16 »

Upsala. Universitätslaboratorium im December 1887.

705. Peter Klason: Ueber Darstellung von Sulfhydraten und Sulfiden des Methans und Aethans.

(Eingegangen am 21. December.)

Die generellen Methoden für Darstellung von Alkylsulfhydraten und Alkylsulfiden sind wie bekannt die Einwirkung von Alkalisulfhydraten und Alkalisulfiden auf ätherschwefelsaure Salzen oder Alkylhaloide. Die Reaction zwischen Kaliumsulfhydrat und ätherschwefelsaurem Kali findet zweifellos nach folgender Formel statt:

$$1.\quad KSH + C_2H_5OSO_3K = K_2SO_4 + C_2H_5SH.$$

Ist nun in dem Reactionsgemisch ein freies Alkali vorhanden, so wird das gebildete Aethylsulfhydrat nicht frei, sondern verbindet sich mit dem Alkali unter Austritt von Wasser nach der Formel

$$2.\quad C_2H_5SH + KOH = C_2H_5SK + H_2O.$$

Das in dieser Weise entstandene Metallmercaptid wirkt, wie ich früher gezeigt habe[1]), sehr leicht auf ätherschwefelsaure Salze nach der Formel:

$$3.\quad C_2H_5SK + C_2H_5OSO_2OK = K_2SO_4 + (C_2H_5)_2S.$$

[1]) Journ. pr. Chem. [2], 4, 412.

Die Einwirkung von Alkalisulfid auf ein ätherschwefelsaures Salz verläuft demnach in zwei Phasen:

1. $K_2S + C_2H_5OSO_2OK = C_2H_5SK + K_2SO_4$,
2. $C_2H_5SK + C_2H_5OSO_2OK = (C_2H_5)_2S + K_2SO_4$.

Da nun bei der Destillation von Kaliumsulfhydrat mit ätherschwefelsauren Salzen das entstehende und aus der Flüssigkeit austretende Alkylsulfhydrat wie jedes indifferente Gas Schwefelwasserstoff mit sich führt, so wird der Gehalt des Reactionsgemisches an einfachem Kaliumsulfid mit der Dauer der Destillation grösser und grösser und somit der Gehalt des Destillates an Alkylsulfid auch grösser. Die Erfahrung hat auch bestätigt, dass bei Darstellung von Alkylsulfhydraten nach der erwähnten Methode das Destillat immer auch einfache Alkylsulfide enthält und zwar die letzten Theilen mehr als die ersten.

Um somit der Entstehung von einfachen Alkylsulfiden möglichst zu entgehen, ist es zweckmässig, entweder während der Destillation Schwefelwasserstoff einzuleiten oder noch besser Kaliumsulfhydrat in grossem Ueberschusse anzuwenden. Alkalisulfhydrate und Alkylsulfhydrate üben nämlich keine Einwirkung auf einander aus wie besondere Versuche gelehrt haben. Auch ist das Alkylsulfhydrat in dem Alkalisulfhydrat nicht löslich. Die Vollständigkeit der Reaction ist auch grösser je mehr Metallsulfhydrat vorhanden ist.

Es hat sich weiter gezeigt, dass, je concentrirter die Lösungen sind, die Reaction bei desto niedriger Temperatur und in desto kürzerer Zeit verläuft.

Die beste Methode zur Darstellung von Alkylsulfhydraten ist somit ätherschwefelsaure Salze (Natron- oder Kalksalze) in concentrirter Lösung mit einem grossen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat zu destilliren.

Bei Darstellung von einfachen Alkylsulfiden wird genau in derselben Weise verfahren, nur dass das Alkali nicht mehr als zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Auch hier ist ein Ueberschuss von Alkalisulfid geboten. Das Destillat enthält dann keine Spur von Alkylsulfhydrat.

Methylsulfhydrat.

Methylsulfhydrat ist eigentlich nur bekannt von einer älteren Mittheilung von Gregory [1]. Zwar haben in neuerer Zeit Mittheilungen über Methylsulfhydrat als Zersetzungsproduct organischer Verbindungen stattgefunden. Es scheint aber, dass es dabei nur qualitativ nachgewiesen ist.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 15, 239.

Nach Gregory ist Methylsulfhydrat ein Oel vom Siedepunkt 21° und in seinen Eigenschaften dem Aethylsulfhydrat ähnlich.

Da es immer wünschenswerth ist, das einfachste Glied einer ganzen Körperreihe genau kennen zu lernen, habe ich diese Verbindung und einige seiner Verbindungen in reiner Form dargestellt. Aus dieser Untersuchung, die allerdings grössere Unannehmlichkeiten und Schwierigkeiten mit sich trug, als ich anfangs dachte, ging zunächst hervor, dass Gregory nur ein mit Methylsulfhydrat verunreinigtes Methylsulfid in den Händen hatte. Er giebt nämlich, wie oben erwähnt, den Siedepunkt zu 21° an, während er in Wirklichkeit bei 6° liegt und somit bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas ist.

Methylsulfhydrat wird am zweckmässigsten in folgender Weise dargestellt: $^1/_2$ L abs. Methylalkohol wird in der Weise mit 750 ccm conc. engl. Schwefelsäure (besser noch engl. Schwefelsäure und Nordh. Vitriolöl zu gleichen Theilen) gemischt, dass der Methylalkohol in einem feinen Strahl in die Säure einfliesst. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Eis verdünnt und in eine Lösung von $2^3/_4$ kg krystallisirter Soda unter Umrührung eingegossen. Die Lösung, welche schwach alkalisch sein muss, wird stark concentrirt. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Glaubersalzes aus. Die Mutterlauge enthält das methylätherschwefelsaure Natron und wird noch einmal concentrirt. 500 g Kalihydrat wird in 1 L Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff wohl gesättigt. Die gemischten Lösungen werden in einem Kolben mit Ableitungsrohr im Wasserbade erwärmt. Bei 30° fängt die Reaction an und geht mit grosser Schnelligkeit zu Ende.

Man leitet die entwickelten Gase erst durch eine geräumige Waschflasche, welche eine conc. Lösung von 50 g Kalihydrat enthält, um den grössten Theil des zugleich entwickelten Schwefelwasserstoffes zu beseitigen. Die Dämpfe werden nun in eine Lösung von 350 g Kalihydrat in ihrem doppelten Gewichte Wassers geleitet. Diese Lösung verschluckt vollständig das Methylsulfhydrat, während das zugleich gebildete Methylsulfid als darin unlöslich auf der Oberfläche schwimmt oder verdunstet. Die in der Lösung vorhandenen kleinen Mengen von Schwefelwasserstoff werden durch Zusatz einer Lösung von essigsaurem Blei entfernt, so lange ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei entsteht. Aus der in dieser Weise erhaltenen Lösung von Methylsulfhydrat in Kalilauge wird das Sulfhydrat durch Eintropfen von conc. Salzsäure oder Einleiten von Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und durch ein Kältegemisch condensirt. Nachdem es durch geglühte Potasche entwässert worden ist, wird es durch fractionirte Destillation von noch darin enthaltenen kleinen Mengen Methylsulfids getrennt. $^1/_2$ L Methylalkohol giebt etwa 200 g Methylsulfhydrat und 40 g Methylsulfid.

In condensirtem Zustande ist Methylsulfhydrat eine farblose, dünnflüssige und ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr abscheulichem, faulem Weisskohl sehr ähnlichen Geruche. Methylsulfhydrat siedet bei 5.8° bei 752 mm Barometerdruck. Schon sehr geringe Mengen Methylsulfid erhöhen den Siedepunkt beträchtlich[1]). Mit Wasser bildet Methylsulfhydrat ein krystallisirtes Hydrat, dessen Zersetzungstemperatur weit höher liegt als der Siedepunkt des Sulfhydrates.

Werden die Siedepunkte der bekannten normalen Sulfhydrate mit einander verglichen, so zeigt es sich, dass für jedes eintretende CH_2 der Siedepunkt um etwa 30° erhöht wird.

Methylsulfhydrat,	Sdp. 5.8°		
		Diff.	30.4°
Aethylsulfhydrat,	» 36.2°		
		»	30.8°
Propylsulfhydrat,	» 67.0°		
		»	30.0°
Butylsulfhydrat,	» 97.0°		

Zur weiteren Charakterisirung des Methylsulfhydrates sind folgende Verbindungen dargestellt und analysirt worden:

Quecksilbermethylmercaptid, $(CH_3S)_2Hg$.

Methylsulfhydrat wirkt mit grosser Heftigkeit auf Quecksilberoxyd. Die gebildete Verbindung ist aber schwierig in dieser Weise rein zu erhalten, da sie in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Am einfachsten und zugleich in reinem Zustande wird diese Verbindung erhalten durch Einleiten von Methylsulfhydrat in eine Lösung von Quecksilbercyanid in Wasser, wobei sie in Form mikroskopischer viereckiger Prismen ausfällt. Methylthioquecksilber ist sowohl in Methyl- wie Aethylalkohol beinahe unlöslich. Methylthioquecksilber schmilzt unter Zersetzung bei 175°. Mit Quecksilberchlorid giebt Methylsulfhydrat einen feinkörnigen Niederschlag von Methylthioquecksilberchlorid, CH_3SHgCl. Methylthioquecksilber geht bei Behandlung mit Salzsäure in dieselbe Verbindung über.

Bleimethylmercaptid, $(CH_3S)_2Pb$.

Diese Verbindung wird als sehr schöner krystallinischer, aus mikroscopischen Tafeln bestehender Niederschlag erhalten, wenn Methyl-

---

[1]) Kürzlich hat in »Diesen Berichten« Obermeyer (Seite 2918) Untersuchungen von Methylsulfhydrat veröffentlicht. Er stellte das Mercaptan in verschiedener Weise dar. Ein »absolut reines Mercaptan« erhielt er durch Erhitzen von Methylthiocyanurat mit Ammoniak, der grösste Theil wurde aber durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Kalium mit der berechneten Menge von Kaliumsulfhydrat erhalten. Er hat den Siedepunkt von Gregory 21° auch gefunden. Wenn man nicht Kaliumsulfhydrat im Ueberschuss nimmt, wird ein Product erhalten, das zur Hälfte oder mehr aus Methylsulfid besteht. Die Trennung dieser Verbindung von dem Sulfhydrat ist, der niedrigen Siedepunkte wegen, sehr schwierig.

sulfhydrat durch eine Lösung von essigsaurem Blei geleitet wird. Beim Erhitzen zerfällt sie in Methylsulfid nnd Schwefelblei. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird die Verbindung leicht zersetzt. In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, wird sie allmählich in Methylsulfhydrat und Bleioxydhydrat zersetzt. Gegen Licht ist die Verbindung empfindlich und wird davon geschwärzt.

Wismuthmethylmercaptid, $(CH_3S)_3Bi$.

Diese Verbindung krystallisirt in mikroscopischen gelben Nadeln. Man erhält sie durch Einleiten von Methylsulfhydrat in eine gemischte Lösung von Wismuthchlorid und essigsaures Natron. Die Verbindung wird von Salzsäure und Schwefelsäure leicht zersetzt, beim Erhitzen zerfällt sie in Wismuthsulfid und Methylsulfid und ist gegen Licht empfindlich.

Silbermethylmercaptid, CH_3SAg.

Wird eine verdünnte Lösung von Silbernitrat mit essigsaurem Natron versetzt und nachher Methylsulfhydrat eingeleitet, so erhält man diese Verbindung als schön gelben krystallinischen Niederschlag. Von Salzsäure wird sie in Silberchlorid und Methylsulfhydrat übergeführt, scheint aber kaum von Schwefelsäure afficirt zu werden. In der Hitze zerfällt die Verbindung in Silbersulfid und Methylsulfid und ist gegen Licht empfindlich.

Darstellung von Aethylsulfhydrat.

Die Vorschriften, welche ich früher (Journ. für prakt. Chem. [2] 15) für die Darstellung des Aethylsulfhydrates gegeben habe, sind zum Theil weniger zweckmässig als folgende. 1 L abs. Alkohol wird allmählich zu einem Gemisch von 500 ccm conc. engl. Schwefelsäure und 500 ccm Nordh. Vitriolöl gesetzt. Nach dem Erkalten wird mit Eis verdünnt und die Lösung nachher unter Umrühren in eine kalte Lösung von 4 kg krystallisirter Soda gegossen. Die nöthigenfalls durch Zusatz von mehr Soda schwach alkalische Lösung wird concentrirt bis sich auf der Oberfläche eine Salzkruste zeigt. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Glaubersalzes aus. Die Mutterlauge wird noch einmal concentrirt. 800 g Kalihydrat werden in dem doppelten Gewicht Wassers gelöst und mit Schwefelwasserstoff so lange gesättigt, bis die Lösung nach Umschütteln darnach riecht. Die beiden Lösungen werden in einer grossen Retorte mit Vorlage gemischt und die Destillation im Wasserbade vorgenommen. Das übergegangene Oel (etwa 400 g) wird von Schwefelwasserstoff durch Quecksilberoxyd befreit. Will man das zugleich entstandene Aethylsulfid entfernen, so wird es zweckmässig in concentrirter Kalilauge gelöst, wobei Aethylsulfid, als darin vollständig unlöslich, leicht

entfernt werden kann. Aus der Lösung wird das Sulfhydrat durch eine Säure oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt.

Kupferäthylmercaptid, C_2H_5SCu.

Zeise, der Entdecker der Mercaptane, erwähnt, dass bei Einwirkung von Aethylsulfhydrat auf eine Lösung von Kupfersulfat das Kupfermercaptid als lichtgelber Niederschlag entsteht. In den Handbüchern ist diese Verbindung als $Cu(SC_2H_5)_2$ aufgeführt. In Wirklichkeit hat es aber obenstehende Zusammensetzung. Die Reaction geschieht gemäss der Gleichung $2CuSO_4 + 4C_2H_5SH = 2CuSC_2H_5 + C_2H_5S_2C_2H_5 + 2H_2SO_4$. Man erhält die Verbindung leicht in reiner Form durch Behandlung der gemischten Lösungen von Kupfersulfat und essigsaurem Natron mit Aethylsulfhydrat. Diese wie ähnliche Verbindungen müssen mit mercaptanhaltigem Wasser gewaschen werden und im Vacuum getrocknet werden, da reines Wasser die meisten Mercaptide zum Theil zersetzt. Die Verbindung ist ein lichtgelbes amorphes Pulver, welches beim Erhitzen in Aethylsulfid und Kupfersulfür zersetzt wird.

In einem früheren Aufsatz über Aethylsulfhydrat (Journ. für prakt. Chem. [2] 15) habe ich irrthümlich angegeben, dass Zink- und Cadmium-Mercaptid nicht von Salzsäure zersetzt werden. Alle Metallmercaptide mit positivem Metall werden besonders von Salzsäure zersetzt in Metallchlorid und Aethylsulfhydrat. Beim Erhitzen ohne Zutritt von Luft zerfallen sie wahrscheinlich alle in Metallsulfid und Aethylsulfid. Die Gold-, Platin- nnd Quecksilberverbindungen machen anscheinend eine Ausnahme. Nach R. Otto (diese Berichte XIII, 1289) zerfällt Aethylthioquecksilber grösstentheils bei 180—190° in metallisches Quecksilber und Aethyldisulfid. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass auch hier primär dieselbe Zersetzung stattfindet, dass aber bei der hohen Temperatur das Aethylsulfid reducirend auf das Metallsulfid einwirkt und selbst in Bisulfid übergeht. In der erwähnten Abhandlung habe ich angegeben, dass Aethylthiopalladium beim Erhitzen in Palladium und Aethyldisulfid zerfällt. Der Rückstand ist aber Palladiumsubsulfür (Pd_2S), was auch mit den Analysen besser übereinstimmt.

Darstellung von Methylsulfid.

Man stellt sich nach der oben angegebenen Methode aus ½ L abs. Methylalkohol eine concentrirte Lösung von methylätherschwefelsaurem Natron dar. 500 g Kalihydrat in 1 Wasser werden darauf zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die beiden Lösungen werden aus einer grossen Retorte mit gut gekühlter grosser Vorlage destillirt. Die Reaction fängt bei etwa 30° an und ist in wenigen Minuten beendigt. Das übergegangene Methylsulfid (etwa 150 g) ist

sogleich rein und völlig frei von Methylsulfhydrat. Die ganze Menge sott constant bei 37.2⁰ bei 758 mm. Beckmann (Journ. für prakt. Chem. [2], 17, 453) giebt als Siedepunkt 37.1—37.5⁰ bei 754.7 mm an.

Darstellung von Aethylsulfid.

Die Vorschriften sind genau dieselben wie für Darstellung des Aethylsulfhydrates, nur dass die Kalilauge nicht mehr als zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Das Aethylsulfid wird fast in der berechneten Menge erhalten und sogleich vollständig rein und frei von Aethylsulfhydrat. Ich fand ebenso wie Beckmann den Siedepunkt bei 91.9⁰ und nicht wie eine ältere Angabe lautet 91⁰.

Darstellung von Methyläthylsulfid.

250 ccm Methylalkohol wurden nach dem genannten Verfahren erst in methylschwefelsaures Natrium und dann in Methylsulfhydrat verwandelt. Diese Verbindung, in Kaliumhydrat wie angegeben gelöst, wurde mit aus 550 ccm Aethylalkohol dargestelltem äthylschwefelsauren Natrium destillirt. Die Reaction tritt bei gelinder Temperatur ein. Das übergegangene Oel wurde getrocknet und fractionirt. Es bestand nur aus Methyläthylsulfid, verunreinigt mit sehr geringen Mengen Methylsulfid. Methyläthylsulfid siedet bei normalem Druck constant bei 66.9⁰. Nach Krüger (Journ. für prakt. Chem. [2], 14, 206) siedet Methyläthylsulfid bei 65—66⁰ und nach Beckmann (Journ. für prakt. Chem. [2], 17, 454) bei 68⁰. Mit den angegebenen Mengen wurden etwa 160 g Methyläthylsulfid erhalten. Genau denselben Siedepunkt hatte die Verbindung, welche durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Natron mit einer Lösung von Aethylsulfhydrat in Kaliumhydrat erhalten wurde.

---

706. Peter Klason: Ueber Alkylpolysulfide.

(Eingegangen am 21. December.)

In einem vor Kurzem erschienenen Aufsatz von R. Otto[1]) über Synthesen aromatischer Alkylpolysulfurete hat der Verfasser constatirt, dass bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf aromatische Sulfinsäuren bezw. Sulfonchloriden Polysulfurete entstehen. Er hat in der Weise Phenyl- und Tolyltetrasulfid dargestellt. Tolyltetrasulfid ist im Gegensatz zum ersteren krystallisirt und weit beständiger.

[1]) Diese Berichte XX, 2089.

Vor mehreren Jahren hatte ich durch Einwirkung von Schwefelchlorid (S_2Cl_2) auf Aethylsulfhydrat einen Körper erhalten, welcher obwohl nicht unzersetzt flüchtig und nicht in fester Form zu erhalten, doch der glatten Reaction wegen von mir als Aethyltetrasulfid angesehen wurde. Da die wirkliche Individualität dieser Körper wohl sehr in Frage gestellt werden konnte, so habe ich vor einiger Zeit weitere diesbezügliche Versuche angestellt, die ich hier gelegentlich erwähnen will.

Zunächst wurde die Einwirkung von Schwefelchlorid auf Phenylsulfhydrat ausgeführt in der Hoffnung, hier einen krystallisirbaren Körper zu erhalten. Die Reaction verläuft auch hier energisch und glatt nach der Gleichung $2C_6H_5SH + S_2Cl_2 = (C_6H_5)_2S_4 + 2HCl$. Das Product war aber dieselbe unkrystallisirbare Substanz wie sie Otto erwähnt. Ich stellte daher Versuche in der Methylgruppe an. In 100 g Schwefelchlorid (S_2Cl_2) wurde die berechnete Menge von Methylsulfhydrat eingeleitet. Chlorwasserstoff entwickelt sich und wenn alles Sulfhydrat zur Wirkung gekommen ist, ist das Reactionsproduct frei von Chlor. Die Substanz konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Es wurde daher im Vacuum gelinde erhitzt. Schon bevor die Temperatur im Destillirkolben 90^0 erreicht hatte, fing ein hellgelbes Oel an überzudestilliren. Bei 100^0 ging eine bedeutende Menge davon über. Sobald die Destillation nachliess, wurde die Temperatur auf 120^0 gesteigert, wobei neue Mengen überdestillirten, ohne dass die Destillation bei dieser Temperatur zu Ende gebracht werden konnte. Das übergegangene Oel (etwa 45 g) war Methyltrisulfid. Der Rückstand in der Retorte wurde nun mit Wasserdämpfen destillirt, wobei neue Mengen Trisulfid mit den Dämpfen übergingen. Aus dem Rückstand in der Retorte krystallisirte allmählich Schwefel heraus.

Aus dem angestellten Versuch geht hervor, dass Methyltetrasulfid schon bei einer Temperatur unter 90^0 wenigstens theilweise in Methyltrisulfid und Schwefel dissociirt wird. Nun liegt der Siedepunkt des Methyltrisulfides bei demselben Vacuum bei 62^0. Somit fängt die Dissociation bei einer Temperatur an, die wenig höher liegt als der Siedepunkt des Trisulfides. Eine Lösung von Schwefel in Methyltrisulfid muss somit bei der Destillation im Vacuum nahe dasselbe Verhalten zeigen wie Methyltetrasulfid. Man darf desshalb und in Anbetracht der wirklichen Existenz von Tolyltetrasulfid schliessen, dass hier wirklich eine chemische Verbindung vorliegt. Das wahrscheinlichste ist wohl, dass die flüssigen Tetrasulfide ein Gemisch sind von Tetrasulfid, Trisulfid und Schwefel. Für die wirkliche Existenzfähigkeit von Alkylpentasulfiden liegen noch keine endgültigen Gründe vor.

Nach Kenntnissnahme des Versuches von Otto habe ich auch das Tolyltetrasulfid durch Einwirkung von *p*-Tolylsulfhydrat auf

Schwefelchlorid dargestellt. Die Reaction ist sehr energisch. Nach einigen Stunden fängt die Krystallisation an und schreitet langsam fort. Durch Krystallisation aus Alkohol erhielt ich das Tetrasulfid als geruchlose Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 75°. Der Körper ist somit identisch mit dem von Otto erhaltenen und die angegebene Methode scheint somit für die Darstellung von Tetrasulfiden eine generelle zu sein.

Methyltrisulfid.

Methyltrisulfid, von Cahours[1]) zugleich mit Methyltrisulfid durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Kalk mit Alkalipolysulfiden dargestellt, ist noch nicht in reinem Zustande erhalten. Das von mir wie oben erwähnt, erhaltene Präparat wurde zur völligen Reinigung wiederholt im Vacuum destillirt, wobei das Trisulfid bei 62° vollständig unzersetzt übergeht. Bei gewöhnlichem Druck siedet es mit geringer Zersetzung bei 170°. Methyltrisulfid ist ein schwach gelbes Oel von äusserst unangenehmem Geruch. Vol.-Gew. = 1.2162 bei 0°, 1.2059 bei 10° und 1.199 bei 17° alles mit Wasser von 0° verglichen.

---

707. Amé Pictet und L. Duparc: Ueber Pr-3-Aethylindol.

(Eingegangen am 23. December.)

Eine der zahlreichen bis jetzt beobachteten Bildungsweisen des Chinaldins beruht bekanntlich auf der Condensation des Anilins mit Milchsäure. Kurz nach der Entdeckung des Chinaldins theilten O. Wallach und M. Wüsten[2]) mit, dass diese Base mit guter Ausbeute erhalten werden kann, wenn man bei der Skraup'schen Synthese das Glycerin durch Milchsäure ersetzt. Die Wirkung der Milchsäure erklärten die Verfasser durch die Thatsache, dass sich unter dem Einfluss der Schwefelsäure Aldehyd aus derselben bilden kann.

Am Schluss der citirten Abhandlung geben Wallach und Wüsten an, dass sehr erhebliche Mengen von Chinaldin sich auch bilden, wenn man Anilin, Milchsäure und Chlorzink zusammen erhitzt, und stellen spätere Mittheilungen über diesen Gegenstand in Aussicht. Da seit 4 Jahren nichts mehr darüber publicirt worden ist, so glauben wir Folgendes mittheilen zu dürfen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 61, S. 92.

[2]) Diese Berichte XVI, 2007.

Durch Condensation von Anilin und Milchsäure vermittelst Chlorzink entstehen zwar, wie wir constatiren konnten, gewisse Mengen von Chinaldin; das Hauptproduct der Reaction besteht aber aus einem nicht basischen Körper, welcher nach der Formel $C_{10}H_{11}N$ zusammengesetzt ist, und also 2 Wasserstoffatome mehr enthält als das Chinaldin. Dieser Körper gehört der Indolreihe an und ist höchst wahrscheinlich das dem Skatol entsprechende Aethylindol (Pr-3-Aethylindol, nach E. Fischer's Nomenclatur).

Wir versuchten zuerst die Condensation durch Erhitzen eines Gemisches von Chlorzinkanilin und Milchsäure in zugeschmolzenen Röhren zu bewerkstelligen. Die Reaction erfolgt aber erst bei 250 bis 280°, einer Temperatur, bei welcher die Röhren den Druck der gebildeten gasförmigen Producte schwer aushalten. Wir fanden es daher vortheilhafter, das Gemisch in kupfernen Retorten über freier Flamme langsam abzudestilliren, obgleich auf diese Weise die Ausbeuten stark herabgedrückt werden, da ein Theil der Substanz in der Retorte verkohlt.

Wir verfuhren folgendermassen: Zu 50 g Chlorzink wurden 30 g (etwas mehr als 1 Molekül) Anilin zugegossen, und das gebildete Chlorzinkdoppelsalz mit 35 g (2 Molekülen) syrupöser Milchsäure gut vermischt. Diesem Gemenge fügt man zweckmässig eine gewisse Quantität Sand (200 — 300 g) hinzu, um das Aufschäumen zu verhindern, trägt es dann in eine mit Kühler verbundene kupferne Retorte ein und erhitzt anfangs schwach und dann stärker. Es geht zuerst viel Wasser über, und bei längerem Erhitzen destillirt darauf ein gelbes Oel, welches einen ausgesprochen fäcalen Geruch besitzt. Vom Wasser durch einen Scheidetrichter getrennt, erwies sich dieses Oel als ein Gemenge von Basen mit einem indifferenten Körper. Die öligen Producte von mehreren Operationen wurden vereinigt, in Aether gelöst und die ätherische Lösung so lange mit kleinen Quantitäten verdünnter Salzsäure geschüttelt, bis dieselbe keine basischen Producte mehr aufnahm. Dann wurde der Aether verjagt und der flüssige Rückstand der Destillation unterworfen. Derselbe ging fast vollständig zwischen 275° und 285° über, und bestand aus dem unten beschriebenen äthylirten Indol.

Die basischen Producte, welche wir, wie angegeben, mittelst Salzsäure vom Aethylindol getrennt hatten, wurden durch Natronlauge abgeschieden, getrocknet und fractionirt; sie bestanden aus einem Gemenge von viel Anilin mit einer geringeren Menge höher siedenden Basen; letztere bildeten die Fraction 240—250°.

Was die erhaltenen Ausbeuten betrifft, so sind sie, wie schon erwähnt, gering. Aus 500 g Milchsäure bekamen wir 255 g rohes Oel, aus welchen wir 55 g Aethylindol, 150 g Anilin und nur 30 g der bei 240—250° siedenden Basen isoliren konnten.

Die Fraction 240—250° erwies sich als ein Gemenge von secundären und tertiären Basen. Um dieselben zu trennen, wurde die ganze Menge mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang gekocht und wieder fractionirt. Auf diese Weise wurde eine bei 240—245° siedende tertiäre Base und ein bei 285—295° übergehendes Acetylderivat erhalten.

Die tertiäre Base vom Siedepunkt 240—245°, deren Menge ungefähr 20 g betrug, wurde durch die Analyse und die Eigenschaften ihrer Salze mit Chinaldin identificirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9N$
C	83.64	83.92 pCt.
H	6.46	6.29 »

Das Chlorplatinat krystallisirte aus sehr verdünnter Salzsäure in orangegelben Prismen vom Schmelzpunkt 225°.

Das Bichromat bildete, aus Wasser umkrystallisirt, lange gelbrothe Nadeln.

Das Jodmethylat wurde aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten, die bei 195° schmolzen, und, auf dem Wasserbad mit wenig concentrirter Kalilauge erwärmt, den für Chinaldin charakteristischen carminrothen Farbstoff lieferten.

Die Fraction 285—295°, welche aus dem Acetylderivat der secundären Base bestand, war flüssig. Sie wurde durch concentrirte Salzsäure verseift und lieferte dann eine flüssige, farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige Base von angenehmem Geruch. Die Menge derselben war indessen zu gering um ihr genaues Studium zu erlauben. Ihre salzsaure Lösung gab auf Zusatz von Platinchlorid ein in kleinen, gelben Nadeln krystallisirtes Doppelsalz, welches sich bald schwärzte. Mit Natriumnitrit lieferte sie ein öliges Nitrosamin, und beim Erwärmen mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung nahm sie eine intensive blutrothe Färbung an. Diese letztere Reaction, sowie der Siedepunkt der freien Base, lassen es als ziemlich wahrscheinlich erscheinen, dass dieselbe Tetrahydrochinaldin ist, dessen Siedepunkt bei 246 bis 248° liegt[1]).

Pr-3-Aethylindol.

Das nicht basische Product der Einwirkung von Milchsäure auf Anilin stellt ein hellgelbes Oel dar, welches in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrt, und bei 282—284° (corr.) unter 730 mm Druck ohne Zersetzung siedet.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{11}N$.

[1]) O. Doebner und W. v. Miller, diese Berichte XVI, 2467.

	Gefunden			Ber. f. $C_{10}H_{11}N$
	I.	II.	III.	
C	82.85	82.65	—	82.76 pCt.
H	7.95	7.85	—	7.59 »
N	—	—	9.80	9·65 »

Es besitzt einen ausgesprochenen fäcalen Geruch und färbt in alkoholischer Lösung einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv rosaroth. An der Luft nimmt es bald durch Oxydation eine rothe Farbe an, kann aber in einer Kohlensäureatmosphäre unverändert aufbewahrt werden.

Es löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Ligroïn. In verdünnten Mineralsäuren und in Alkalien ist es unlöslich. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

Versetzt man seine Lösung in Chloroform mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Brom in Chloroform, und erwärmt dann gelinde, so nimmt die Flüssigkeit eine prachtvolle, äusserst intensive violette Färbung an, welche der Farbe des Kaliumpermanganats täuschend ähnlich ist; diese Reaction ist sehr empfindlich.

Die Lösung des Aethylindols in Benzol wird durch Pikrinsäure nicht gefällt, sondern nur dunkelroth gefärbt. Das in Benzol sehr leicht lösliche Pikrat kann aber durch Zusatz von Ligroïn abgeschieden werden und wird so in Form rother Flocken erhalten. Es schmilzt bei 143°.

Wird eine concentrirte und auf 0° abgekühlte Lösung des Aethylindols in Eisessig mit der berechneten Menge Natriumnitrit in concentrirter wässeriger Lösung versetzt, so scheidet sich augenblicklich ein rothes Oel ab. Dasselbe, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Aether extrahirt, besitzt keinen fäcalen Geruch mehr und färbt den Fichtenspahn nicht; es riecht wie die aromatischen Nitrosamine und zeigt die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise. Durch Reduction mittelst Zinkstaub und Salzsäure wird es in den ursprünglichen Körper leicht zurückgeführt.

Die angeführten Eigenschaften und Reactionen charakterisiren den Körper, $C_{10}H_{11}N$, als Indolderivat. Seiner Zusammensetzung nach kann er entweder ein Dimethylindol oder ein Aethylindol sein. Da er fähig ist, ein Nitrosamin zu liefern, muss er die Gruppe NH enthalten, und man kann ihm nur eine der drei folgenden Constitutionsformeln beilegen:

I.	II.	III.
$C_6H_4 . C . CH_3$	$C_6H_4 . CH$	$C_6H_4 . C . C_2H_5$
$NH . C . CH_3$	$NH . C . C_2H_5$	$NH . CH$
(Pr-2-3-Dimethylindol)	(Pr-2-Aethylindol)	(Pr-3-Aethylindol)

Die Formel I würde seine Bildung aus einem Molekül Anilin und 2 Molekülen Milchsäure am einfachsten erklären; das Pr-2-3-Dimethylindol, ist aber bereits von E. Fischer[1]) dargestellt worden, und besitzt ganz andere Eigenschaften als unser Körper; es ist nämlich fest, schmilzt bei 106° und zeigt die Fichtenspahnreaction nicht.

Aus dem Studium der zahlreichen durch sein schönes synthetisches Verfahren erhaltenen Indolderivate hat E. Fischer[2]) den Schluss gezogen, dass nur diejenigen alkylirten Indole befähigt sind, ein Nitrosamin zu liefern, bei welchen das in der Pr-3-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch ein Radical ersetzt ist. Das Indol selbst, sowie alle seine Pr-2-Derivate, geben unter dem Einfluss der salpetrigen Säure, keine Nitrosamine, sondern complicirtere Nitrosoverbindungen, welche die Liebermann'sche Reaction nicht zeigen, und aus welchen das ursprüngliche Indol durch Reduction nicht regenerirt werden kann.

Nach dieser von E. Fischer aufgestellten Regel kann also unserem Körper, der durch salpetrige Säure in ein Nitrosamin verwandelt wird, auch die Formel II nicht zukommen; er muss eine der Formel III entsprechende Constitution besitzen und stellt das dem Skatol analoge Pr-3-Aethylindol dar.

In der That zeigt er in seinem ganzen Verhalten mehr Analogie mit dem Skatol als mit dem Methylketol. So wird er in ätherischer Lösung durch trockenen Chlorwasserstoff in ein Chlorhydrat verwandelt, eine Eigenschaft, welche das Skatol ebenfalls zeigt, das Methylketol aber nicht. Auch verbindet es sich nicht, wie Methylketol es thut, mit Benzaldehyd beim Erwärmen auf dem Wasserbad; die Condensation beider Substanzen erfolgt aber sofort auf Zusatz von wenig Chlorzink, unter Bildung eines violett gefärbten Körpers, welcher vielleicht in die Klasse der Rosindole gehört.

Die Entstehung des Aethylindols aus einem Molekül Anilin und zwei Molekülen Milchsäure muss offenbar durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_6H_7N + 2\,C_3H_6O_3 = C_{10}H_{11}N + 2\,CO_2 + 2\,H_2O + 4\,H.$$

Wie aber eine Aethylgruppe sich aus dem Atomcomplex der Milchsäure bilden kann, wird nicht leicht begreiflich, wenn man auch hier annehmen will, wie Wallach und Wüsten es bei der Entstehung des Chinaldins für wahrscheinlich hielten, dass die Milchsäure unter dem Einfluss des Chlorzinks Aldehyd liefert. Zu einer besseren Erklärung des Vorgangs gelangt man aber vielleicht wenn man annimmt, dass die beiden Moleküle Milchsäure bei dieser Reaction jede ein Molekül

[1]) Diese Berichte XIX, 1563.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 236, 128.

Kohlendioxyd verliert, und die resultirenden Reste, C_2H_6O, sich in der Weise mit Anilin condensiren, dass der eine die zum Aufbau des Pyrrolringes nöthigen 2 Kohlenstoffatome, der andere das Aethyl liefert.

Oder, was eigentlich auf dasselbe herauskommt, könnte man auch, nach folgender Gleichung, die intermediäre Bildung einer zweibasischen Säure voraussetzen:

$$\begin{array}{llll} & & \mathrm{COOH} & & & \mathrm{COOH} \\ C_6H_5 & CH_3 & + \mathrm{CHOH.CH_3} & & C_6H_4\,.\,C\,. & CH.CH_3 \\ | & + | & & = 2H_2O + 4H + & | & \| \\ NH_2 & \mathrm{CHOH.COOH} & & & NH\;.\;C. & COOH \end{array}$$

welche dann, durch Verlust ihrer zwei Carboxyle, in Aethylindol überginge.

Einen directen Beweis für die Constitution des Aethylindols hofften wir durch die Oxydation desselben liefern zu können. Der Versuch hat uns aber nicht in vollkommen befriedigender Weise zum Ziele geführt; doch möchten wir die gefundenen Resultate hier noch kurz mittheilen.

Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in schwach alkalischer Lösung wird bekanntlich das Methylketol, durch Sprengung des Pyrrolringes an der Stelle der doppelten Bindung, in Acetyl-*o*-amidobenzoësäure übergeführt. In ähnlicher Weise wird das von dem Einen von uns [1]) dargestellte Pr-2-Phenylindol, in Benzoyl-*o*-amidobenzoësäure umgewandelt. Es war also, der Analogie nach, anzunehmen, dass das Aethylindol, wenn es nach Formel II constituirt sein sollte, unter dem Einfluss des Kaliumpermanganats die Propionyl-*o*-amidobenzoësäure liefern würde. Wenn es dagegen Formel III besitzen sollte, so war nicht leicht vorauszusehen, welche Oxydationsproducte erhalten werden sollten, da noch jede Angabe über die Oxydation des Skatols oder irgend eines anderen Pr-3-Indolderivates fehlt. Möglicherweise konnten Formyl-*o*-amidobenzoësäure und Essigsäure entstehen.

Die Oxydation des Aethylindols durch übermangansaures Kali in schwach alkalischer Lösung verläuft in unbefriedigender Weise, und liefert hauptsächlich harzige Producte. Die nach Beendigung der Reaction filtrirte und stark eingeengte Oxydationsflüssigkeit gab mit Schwefelsäure versetzt keinen Niederschlag; durch Ausschütteln mit Aether konnten wir indessen aus der sauren Lösung eine kleine Menge einer braunen syrupösen Substanz extrahiren, die deutlich nach Essigsäure roch und aus welcher sich bald im Exsiccator Krystalle abzuscheiden begannen. Die Menge derselben war aber so gering, und ihre Lös-

[1]) Diese Berichte XIX, 1063.

lichkeit in allen Lösungsmitteln so gross, dass es uns nicht möglich gewesen ist, dieselben vollständig zu reinigen. Durch einmalige Krystallisation aus sehr wenig heissem Wasser erhielten wir kleine Blättchen, die aber noch eine braune Farbe besassen. In diesem unreinen Zustande schmolz die Säure bei 140^0 und zersetzte sich bei 180^0. Bei der Verbrennung gab sie Zahlen, die auf einen Gehalt von 54.54 Kohlenstoff und 4.80 Wasserstoff deuten. Formylamidobenzoësäure würde 58.18 Kohlenstoff und 4.24 Wasserstoff verlangen. Es fehlte uns leider an Material, um die fragliche Säure durch Verseifung eventuell in Anthranilsäure überzuführen. Wir müssen es also unentschieden lassen, ob die bei der Oxydation unseres Aethylindols in kleiner Menge entstehende feste Säure Formyl-*o*-amidobenzoësäure ist oder nicht.

Jedenfalls ist sie aber keine Propionyl-*o*-amidobenzoësäure. Da dieselbe noch unbekannt war, so haben wir sie durch Oxydation des Propionyl-*o*-toluidins dargestellt, um sie mit dem Oxydationsproduct des Aethylindols vergleichen zu können. Es sei uns erlaubt noch einige Worte über diese zwei neuen Verbindungen hinzuzufügen:

Propionyl-*o*-toluidin, $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3 & (1)\\ NH.CO.C_2H_5 & (2)\end{matrix}$.

Diese Verbindung erhielten wir leicht und mit guter Ausbeute durch sechsstündiges Kochen von *o*-Toluidin mit Propionsäure, und nachherige Destillation des Reactionsproducts. Die zwischen 290 und 300^0 übergehende Fraction erstarrte zu einer weissen krystallinischen Masse, die nach einmaliger Krystallisation aus Benzol rein war.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}NO$
C	73.58	73.62 pCt.
H	8.00	7.98 »

Das Propionyl-*o*-toluidin krystallisirt aus warmem Benzol in zolllangen weissen Nadeln, die bei 87^0 schmelzen, und sich wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform lösen. Es siedet ohne Zersetzung, unter einem Druck von 730 mm, bei $298-299^0$ (corr.).

Die Verbindung wird durch Kaliumpermanganat, ohne Zusatz eines Alkalis, in der Wärme leicht oxydirt. Nach Filtration des Manganniederschlages wurde die Flüssigkeit stark eingeengt und mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt. Es fiel dabei eine weisse, krystallinische Substanz nieder, deren Menge ebenso viel an Gewicht betrug als das angewandte Propionyltoluidin. Dieselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, und erwies sich als

Propionyl-*o*-amidobenzoësäure, $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COOH & (1)\\ NH.CO.C_2H_5 & (2)\end{matrix}$.

Diese Säure schmilzt unter kochendem Wasser, löst sich ziemlich reichlich darin, und krystallisirt beim Erkalten in weissen flachen Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$
C	61.65	—	62.18 pCt.
H	5.56	—	5.70 »
N	—	7.25	7.25 »

Die Propionyl-*o*-amidobenzoësäure schmilzt bei 117° und zersetzt sich bei 180°. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr wenig in kaltem.

Ihr Silbersalz krystallisirt aus Wasser in kleinen weissen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Ag	35.91	36.00 pCt.

Das Ammoniumsalz ist in Wasser nicht sehr löslich. In seiner wässrigen Lösung erzeugen Baryumsalze keine Fällung, Blei- und Calciumsalze einen weissen, Kupfersalze einen hellblauen Niederschlag.

Genf. Universitätslaboratorium.

708. Amé Pictet: Ueber die Darstellung der secundären aromatischen Amine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. December.)

Die Darstellung der Monoalkylaniline, und überhaupt aller monoalkylirten Derivate der primären aromatischen Basen, ist, trotz vieler zu diesem Zwecke angestellten Versuche, eine ziemlich complicirte und umständliche Operation geblieben. Das beste Mittel, welches wir heute zur Bereitung dieser Körper besitzen, beruht auf dem vor 10 Jahren von P. Hepp[1]) veröffentlichten Verfahren, welches bekanntlich darin besteht, das primäre Amin zuerst in sein Acetylderivat überzuführen, dasselbe in Xylol oder Toluol aufzulösen und die Lösung mit der berechneten Menge Natrium zu versetzen; unter Entwickelung von Wasserstoff bildet sich dabei die Natriumverbindung der Acetylbase, aus welcher man durch Behandlung mit einem Alkyl-

[1]) Diese Berichte X, 327.

haloïd das Acetylderivat der alkylirten Base erhalten kann. Letzteres liefert dann durch Verseifung die freie alkylirte Base.

Dieses Verfahren giebt, wie ich mehrmals constatiren konnte, fast quantitative Ausbeuten. Es erfordert aber die Anwendung grösserer Mengen von metallischem Natrium, auch wird die Reingewinnung der acetylirten secundären Base durch die Gegenwart des Toluols oder Xylols erschwert. Gelegentlich der Darstellung grösserer Mengen von Aethylacetanilid habe ich versucht, durch Abänderung des Hepp-schen Verfahrens, diese zwei Nachtheile zu beseitigen. Von der Thatsache ausgehend, dass die Säurederivate der primären aromatischen Amine ein durch Metall fast eben so leicht ersetzbares Wasserstoffatom enthalten als die Phenole, habe ich versucht, das Acetanilid in derselben Weise zu alkyliren, wie das Phenol, das heisst durch Behandlung mit einem Alkylhaloïd bei Gegenwart eines Alkalis. In der That habe ich gefunden, dass das Acetanilid, und überhaupt die Säurederivate primärer aromatischer Amine, sich alkyliren lassen, wenn man sie in alkoholischer Lösung mit gleichen Molekülen eines Alkylhaloïds und Kalihydrats erwärmt.

Es vollzieht sich zum Beispiel die Bildung des Aethylacetanilids bei Anwendung von Bromäthyl nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>NH + C_2H_5Br + KOH$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>NC_2H_5 + KBr + H_2O.$$

31 g (1 Molekül) Aetzkali wurden in einem Kolben in 300 g 95procentigem Alkohol gelöst, und zu der kalten Lösung 75 g (1 Molekül) fein gepulvertes Acetanilid zugegeben. Nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde dann der Kolben mit einem langen aufrechtstehenden Kühler verbunden, 65 g (etwas mehr als 1 Molekül) Aethylbromid auf einmal zugegossen, und nun auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach sehr kurzer Zeit trat unter reichlicher Abscheidung von Bromkalium eine heftige Reaction ein. Als dieselbe nachgelassen hatte, wurde noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann erkalten gelassen und filtrirt. Das völlig neutrale Filtrat enthielt beträchtliche Mengen von Aethylacetanilid, die vom unverändert gebliebenen Acetanilid durch fractionirte Destillation leicht getrennt werden konnten.

Es versteht sich von selbst, dass die Abscheidung des Acetylderivates aus seiner alkoholischen Lösung nicht nöthig ist, wenn es sich um die Gewinnung der freien secundären Base handelt. In diesem Falle genügt es, die vom Bromkalium abfiltrirte alkoholische Lösung wieder mit überschüssigem Alkali zu versetzen und die Verseifung durch Kochen des Gemisches zu Ende zu führen.

Durch diese Abänderung wird also das Hepp'sche Verfahren vereinfacht, indem die ganze Operation sich in derselben alkoholischen Lösung vollzieht und die Anwendung von metallischem Natrium vermieden wird. Leider sind aber die Ausbeuten an secundärer Base, wenigstens wenn man vom Acetanilid ausgeht, bei meinen ersten Versuchen keineswegs so befriedigend gewesen, als mit dem Hepp'schen Verfahren, indem sich immer ein Theil des Acetanilids der Reaction entzog. Bei dem soeben beschriebenen Versuche mit Acetanilid und Bromäthyl bekam ich nur 41 pCt. der theoretischen Menge an Monoäthylanilin und bei anderen Versuchen noch weniger. Wendet man Jodäthyl statt Bromäthyl an, so scheint das Resultat etwas besser zu sein.

Ich bin gegenwärtig beschäftigt, gemeinschaftlich mit Hrn. P. Crépieux, diese Reaction genauer zu studiren und auf andere Körper auszudehnen. Wir haben schon constatirt, dass die Alkylirung des Formanilids viel leichter von Statten geht als diejenige des Acetanilids, und dass in diesem Falle fast theoretische Ausbeuten an Alkylformanilid erzielt werden. Dagegen scheint sich die Reaction bei den Acetderivaten des Benzidins und der Naphtylamine noch viel schwerer zu vollziehen als bei den entsprechenden Derivaten des Anilins.

Wir hoffen, nähere Angaben über die Anwendbarkeit dieses Verfahrens als Darstellungsweise secundärer aromatischer Amine, bald mittheilen zu können.

Genf. Universitätslaboratorium.

General-Versammlung vom 16. December 1887.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Nach Begrüssung der zahlreich erschienenen Mitglieder der Gesellschaft legt der Vorsitzende die von dem Secretariate aufgestellte Personalstatistik der letzten vier Jahre vor.

Die Gesellschaft zählte am:

	19. Dec. 1884	18. Dec. 1885	17. Dec. 1886	16. Dec. 1887
Ehrenmitglieder	14	15	14	13
Ordentliche Mitglieder	2566	2722	2910	3250
Ausserordentliche Mitglieder . .	322	407	443	351
	2902	3144	3367	3614

Aus dieser Zusammenstellung erhellt die erfreuliche Thatsache, dass sich auch in dem abgelaufenen Jahre die Gesellschaft wieder erheblich vergrössert hat.

Der grösser werdenden Mitgliederzahl entspricht leider auch die Todtenliste des Jahres. Die Deutsche chemische Gesellschaft hat im Laufe des Jahres 1887 nicht weniger als 24 Mitglieder durch den Tod verloren, unter ihnen ein berühmtes Ehrenmitglied, Hrn. Gustav Kirchhoff, und ein hochgeschätztes langjähriges Mitglied des Vorstandes, Hrn. Adolph Geyger, sowie den früheren Vicepräsidenten Hrn. Leopold von Pebal, deren in besonderen Nekrologen bereits gedacht worden ist.

Die folgende Liste enthält die Namen der Mitglieder, deren Ableben während des Jahres 1887 bei dem Secretariate angemeldet worden ist.

Dr. Gustav Kirchhoff, Berlin, Ehrenmitglied.

Dr. E. Berglund, Goteborg (Schweden).
Dr. K. Birnbaum, Karlsruhe i./B.
Dr. A. Christiani, Berlin.
Dr. W. Daube, Hann. Münden.
Dr. Aug. Dittler, Höchst a./M.
F. Erhart, Prag.
Ernst E. Faber, Philadelphia, U. S. A.
Dr. A. Geyger, Berlin.
F. Girmann, Göttingen.
Dr. L. Habel, Northfield, U. S. A.
Dr. T. S. Humpidge, Aberystwith (Wales).
Dr. Fr. Jenssen, Pinole.
Dr. W. Laun, Darmstadt.
H. Oppenheimer, München.
Dr. L. von Pebal, Graz.
G. Polko, Halle a./S.
A. Schlieper, Elberfeld.
Dr. R. Senfter, Oppenheim a./Rh.
Dr. J. Skalweit, Hannover.
J. Tocigl, Spalato (Dalmatien).
K. Wehsarg, Offenbach a./M.
Dr. P. West, Stassfurt.
Dr. F. Wissmann, Halle a./S.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken der Verstorbenen zu ehren.

Der Vorsitzende theilt alsdann die Statistik der wissenschaftlichen Thätigkeit der Gesellschaft während der letzten vier Jahre mit.

Jahrgang	1884	1885	1886	1887
Originalmittheilungen	646	686	696	708

Referate	1884	1885	1886	1887
Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie	320	413	395	457
Organische Chemie	408	456	444	476
Physiologische Chemie	155	189	289	260
Analytische Chemie	147	206	209	202
Summa	1030	1264	1337	1395

	1884	1885	1886	1887
Seitenzahl der Jahrgänge	3065*)	3515*)	3347*)	3443*)

Die Thätigkeit der Publications-Commission erhellt aus folgender Mittheilung:

An die Commission sind in dem Zeitraume vom 17. December 1886 bis zum 16. December 1887 77 Abhandlungen gesendet worden. Hier-

*) In diesen Zahlen ist die Seitenzahl des Referatentheiles der Berichte, mit welchem auch Nekrologe und Jahresregister abgedruckt werden, nicht inbegriffen.

von wurden 25 als nicht geeignet zur Aufnahme in die »Berichte« erkannt. 25 Abhandlungen wurden zur Kürzung resp. Veränderung den Autoren wieder zugestellt; 17 Autoren führten die Veränderung aus, und es erfolgte darauf die Aufnahme der Abhandlungen in die »Berichte«.

Der Vorsitzende erinnert daran, dass die Gesellschaft heuer ihr zwanzigstes Lebensjahr zurückgelegt habe. Zur Feier dieses bedeutsamen Ereignisses hat Hr. Dr. Johannes Biedermann sich der sehr dankenswerthen Aufgabe unterzogen, die Entwickelungsgeschichte der Deutschen chemischen Gesellschaft seit ihrer Begründung in folgender übersichtlichen Tabelle zusammen zu stellen.

Jahr	Mitglieder	Jahreszunahme	Mittheilungen	Seitenzahl	Einnahmen	Ausgaben	Vermögensbestand
1868	257		97	282	3,921.90	2,157.10	3,164.70
1869	408	151	252	788	6,742.20	6,736.90	4,937.10
1870	617	209	277	1137	8,626.20	6,346.90	5,663.70
1871	720	103	288	1039	13,129.50	13,097.40	2,323.30
1872	822	102	303	1180	11,891.40	9,228.20	4,944.00
1873	1019	197	420	1566	15,872.30	13,011.90	5,593.70
1874	1177	158	516	1802	19,134.40	17,064.90	2,069.50
1875	1373	196	488	1713	28,797.46	27,080.85	10,595.86
1876	1598	225	517	1997	32,078.09	31,475.27	19,187.37
1877	1827	229	568	2299	33,372.35	28,425.57	22,700.28
1878	1946	119	602	2310	27,239.03	29,853.73	20,594.88
1879	2086	140	604	2416	34,457.70	39,762.33	15,159.90
1880	2265	179	563	2473 *)	40,910.60	37,641.30	18,828.80
1881	2384	119	513	2866 *)	69,942.34	42,183.29	45,519.55
1882	2527	143	558	3125 *)	56,247.10	44,697.90	57,104.50
1883	2737	210	535	3101 *)	55,440.45	49,039.10	63,691.40
1884	2902	165	646	3065 **)	57,307.40	53,355.50	68,213.10
1885	3144	242	686	3516 **)	63,659.80	63,876.55	68,346.00
1886	3367	223	696	3347 **)	69,112.35	75,471.95	64,700.05
1887	3614	247	708	3443 **)	92,828.90	70,343.55	87,673.95

*) Exclusive Nekrologe und Register.

**) Exclusive Nekrologe, Referate und Register.

Die Tabelle lässt nicht nur das stetig gedeihliche Wachsthum der Gesellschaft, sondern auch, was besonders erwähnt zu werden verdient, die Gleichförmigkeit der Zunahme in erwünschter Weise erkennen.

Zu den Denkmal-Angelegenheiten übergehend, fährt der Vorsitzende fort, er könne sich diesmal bezüglich des in Giessen zu errichtenden Liebig-Denkmals sehr kurz fassen.

In der vorjährigen Generalversammlung wurde berichtet, dass Prof. Schaper mit dem Arbeitsmodelle in halber natürlicher Grösse bereits beschäftigt sei. Dasselbe ist nunmehr vollendet und hat allgemeine Bewunderung gefunden. Erst jetzt lässt sich in vollem Maasse erkennen, wie glücklich die Auffassung der Statue gewesen ist.

Ueber den Zeitpunkt, bis zu welchem die Ausführung in Marmor zur Vollendung gediehen sein wird, lässt sich im Augenblick noch keine feste Zusicherung geben.

Am Schlusse des Jahres 1886 stand für das Liebig-Denkmal in Giessen die Summe von 92162 *M* zur Verfügung. Davon ist nach Fertigstellung des Arbeitsmodells an Hrn. Prof. Schaper die Summe von 15000 *M* bezahlt worden; hiernach blieben zu weiterer Verwendung noch 77162 *M*. Nach Mittheilungen des Hrn. Alexander, der mit der Verwaltung des Fonds betraut ist, steht im Augenblick in der Warschauer'schen Bank die Summe von 71119 *M* 93 Pf. zur Verfügung, während der Schatzmeister des Local-Comités, Hr. Buchhändler Ricker in Giessen, die Summe von 8700 *M* in Händen hält. Es sind mithin für das Liebig-Denkmal verfügbar: 71119 *M* 93 Pf. + 8700 *M* = 79819 *M* 93 Pf. Der Fond hat sich mithin während des Jahres 1887 um 79819 *M* 93 Pf. — 77162 *M* = 2657 *M* 93 Pf. vermehrt. Im Jahre 1886 hatte der Zuwachs 2582 *M* betragen.

Was den Stand der Wöhler-Denkmal-Angelegenheit betreffe, so sei dieselbe, bemerkt der Vorsitzende, im verflossenen Geschäftsjahre in erfreulichster Weise gefördert worden. Von den Künstlern, welche sich ursprünglich um die Ausführung des Denkmals beworben hatten, ist Hr. P. Pietsch inzwischen verstorben und Hr. E. Lürssen durch Ueberbürdung mit Arbeiten genöthigt gewesen, von der Concurrenz zurückzutreten; dagegen ist als neuer Bewerber Hr. E. Hübner, Dresden-Loschwitz, hinzugekommen.

Vom 1. Juli ab hat im I. chemischen Laboratorium der Universität Berlin eine Ausstellung der von den HHrn. Dopmeyer, Hannover, F. Hartzer, Berlin, E. Hübner, Dresden, Küsthardt, Hildesheim, O. Rassau, Dresden, C. Rusche, Berlin und P. Werner, Berlin, eingesendeten Modelle stattgefunden, um den in Berlin wohnenden Mitgliedern der Jury, nämlich den HHrn. Geh. Rath Prof. Dr. E. Curtius, Dr. H. Kunheim, Dr. C. A. Martius, Prof. F. Schaper so-

wie den Ersatzmännern Hrn. Geh. Rath Prof. Dr. A. Wagner und Hrn. Prof. A. Wolff Gelegenheit zu eingehender Beurtheilung zu bieten. In einer am 3. August gehaltenen Sitzung beschloss die Beurtheilungscommission eine engere Wahl zwischen den Modellen der HHrn. Hartzer, Hübner, Küsthardt und Werner; nach nochmaliger Besichtigung und Besprechung kam man überein, nur die Entwürfe der beiden Erstgenannten näher in Betracht zu ziehen. Bei der Abstimmung hat das Hartzer'sche Modell, Portraitstatue, welche Wöhler im einfachen Ueberrock, ohne Mantel, darstellt, die meisten Stimmen erhalten.

Hierauf sind sämmtliche Modelle nach Göttingen geschickt worden, um von der dort tagenden Jury, bestehend aus den HHrn. Prof. Limpricht, Prof. Lohmeyer, Oberbürgermeister Geh. Rath Merkel und Prof. V. Meyer, beurtheilt zu werden. In einer am 11. August gehaltenen Sitzung haben sich die Genannten in erster Linie ebenfalls dafür entschieden, dass nur die Hartzer'schen und Hübner'schen Modelle auf eine engere Wahl zu setzen seien. Bei dieser hat sich alsdann die Stimmenmehrheit gleichfalls für ein Modell des Hrn. Hartzer, allerdings für das, welches Wöhler im Gehrock mit Mantel darstellt, entschieden. Es wurde jedoch von einer Seite vorgeschlagen, dass man im Hinblick auf den Umstand, dass sowohl die Berliner als die Göttinger Beurtheiler an den Hartzer'schen Modellen einzelne Ausstellungen gemacht hätten, Hrn. Hartzer und Hrn. Hübner zur Herstellung neuer Modelle auffordern solle. Dieser Vorschlag hat aber weder in der Göttinger Beurtheilungs-Commission, noch auch in der Berliner, welcher er noch nachträglich vorgelegt worden ist, Billigung gefunden.

Hr. Bildhauer F. Hartzer ist daher mit dem Auftrage, das Wöhler-Denkmal auszuführen, betraut worden, mit der Bestimmung, zunächst noch ein Modell herzustellen, in welchem sämmtliche von den Beurtheilungs-Commissionen gegebenen Andeutungen verwerthet worden sind.

Verfügbar für das Wöhler-Denkmal war am Schlusse des Jahres 1886 die Summe von 21 036 ℳ 99 Pf. Im Laufe des Jahres 1887 ist diese Summe trotz nicht unerheblicher, durch die Ausstellung der Modelle in Berlin und Göttingen bedingter Ausgaben auf 22049 ℳ 83 Pf. angewachsen. Es befinden sich nämlich in Verwaltung:

bei dem Schatzmeister der Gesellschaft, Hrn. J. F. Holtz	13 987.67 ℳ
bei dem Schatzmeister des Göttinger Comité's, Hrn. Universitäts-Secretär Pauer . . .	8 062.16 »
	22 049.83 ℳ

Die Versammlung widmet sich nunmehr den geschäftlichen Aufgaben des Abends.

Hr. K. Keferstein berichtet Namens der Revisions-Commission, dass dieselbe den vorgelegten finanziellen Bericht des Hrn. Schatzmeisters richtig befunden und letzterem Decharge ertheilt habe.

Zu Scrutatoren werden die Herren J. Biedermann, G. Krell, F. Mylius und A. Reissert ernannt.

Der Schriftführer constatirt durch die Präsenzliste die Anwesenheit von 50 ordentlichen Mitgliedern der Gesellschaft.

Für die Wahl des Hrn. Max von Pettenkofer in München zum Ehrenmitgliede sind 49 gültige Stimmzettel von nicht in Berlin wohnenden ordentlichen Mitgliedern rechtzeitig bei dem Secretariate eingegangen.

Hr. Max von Pettenkofer wird mit 88 von 96 abgegebenen Stimmen zum Ehrenmitgliede der Deutschen chemischen Gesellschaft erwählt.

Die in sechs Gängen vorgenommene Wahl des Vorstandes für das Jahr 1888 liefert das nachstehende Ergebniss:

Vorstand für das Jahr 1888.

Präsident:

A. W. Hofmann.

Vice-Präsidenten:

C. A. Martius. A. von Baeyer.

H. Landolt. Aug. Kekulé.

Schriftführer:

F. Tiemann. A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:

Eug. Sell. W. Will.

Schatzmeister: J. F. Holtz.

Bibliothekar: S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
C. Scheibler.	F. Beilstein.
H. Wichelhaus.	C. Graebe.
A. Bannow.	W. Staedel.
G. Krämer.	A. Hantzsch.
M. Dennstedt.	V. Meyer.
C. Liebermann.	E. Lucius.
E. Jacobsen.	C. Engler.
O. N. Witt.	C. Glaser.

Für das Jahr 1888 werden zu Revisoren des finanziellen Jahresberichtes die HHrn. K. Keferstein, L. Schaeffer und B. Genz und als Stellvertreter E. Sauer ernannt.

Der Vorsitzende schliesst die Versammlung gegen 10 Uhr.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Der Schriftführer: F. Tiemann.

Jahres-
der Kasse der „Deutschen

		M	Pf	M	Pf
Cassabestand am 17. December 1886		.	.	440	05
Einnahmen.					
Lebenslängliche Beiträge: No. 93 — 95 von 3 Mitgliedern im December 1886	M 900.00				
Jährliche Beiträge pro 1887 im Laufe dieses Jahres eingegangen	- 77,070.00				
Jährliche Beiträge pro 1886 im Laufe dieses Jahres eingegangen	- 1,965.00	79,935	00		
Zinsen pro 1887 auf das Gesellschafts-Vermögen		3,672	00		
Zahlung der Buchhandlung per Saldo der Schlussabrechnung für 1886		9,007	70		
Diverse:					
verkaufte Generalregister	M 140.00				
verkaufte einzelne Hefte	- 48.50				
Coursgewinn auf fremde Valuten .	- 25.70	214	20		
Gesammt-Einnahme		.	.	92,828	90
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:					
M 23,400 Berliner 4 % Pfandbriefe		.	.	24,869	45
Summa . .		.	.	118,138	40

Vermögens-Aufstellung am 16. December 1887.

	M	Pf	M	Pf
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss	.	.	319	95
Werthpapiere (Börsencours vom 12. December 1887):				
M 82,800 Berliner 4 % Pfandbriefe . . à 105.50	.	.	87,354	00
Summa . .	.	.	87,673	95

Berlin, den 16. December 1887.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Abschluss

Chemischen Gesellschaft“ pro 1887.

Ausgaben.

		ℳ	₰	ℳ	₰
.uszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte pro 1887 .	ℳ 35094.50				
᾿orto-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte	- 14,856.35	49,950	85		
˙onorare:					
für die Gehülfen der Redaction . .	- 3,450.00				
für Ordnen der Referate	- 2,000.00				
für Patentberichte pro 1887 . . .	- 340.00				
für gelieferte Referate	- 4,139.20				
für das Register pro 1886 . . .	- 1,233.00	11,162	20		
ıverse:					
für die Bibliothek	- 1,678.45				
für die Redaction	- 4,375.90				
für die Kasse	- 1,355.75				
für das Secretariat	- 1,820.40	9,230	50		
esammt-Ausgabe		.	.	70,343	55
erner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von: ℳ 45,000 Berliner 4⁰/₀ Pfandbriefe		.	.	47,474	90
ˀassabestand am 16. December 1887		.	.	319	95
	Summa . .	.	.	118,138	40

Berlin, den 16. December 1887.

Für die Richtigkeit:

Karl Keferstein. **L. Schaeffer.** **Otto N. Witt.**

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 4 der Statuten am 1. December 1887 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

Abel, Julius, Kiel.
Abt, W., Saalfeld a./L.
Ahrens, Dr. F., Kiel.
Alexander, H., Leipzig.
Altschul, Julius, Dresden.
Andreossi, M., Genève.
Arapides, Leonidas, Fluntern-Zürich.
Arheidt, R., Würzburg.
Auwers, Dr. Karl, Göttingen.
Baither, Otto, Göttingen.
Baker, Philip S., Professor, Indiana, U. S. A.
Balay, Henri, Lyon.
Bally, Oskar, Hottingen-Zürich.
Bankiewicz, Zygm., Lemberg.
Bardwell, Fred. L., Boston, Ma., U. S. A.
Bardy, Charles, Paris.
Barth, Kurt, Charlottenburg.
Bauer, Benjamin, Mülhausen i./E.
Bauer, Carl von, Zürich.
Bauer, Dr. Felix, Pommritz.
Bemrose, J., F. C. S., Montreal.
Bendix, Paul, Cöln.
Bergami, Otto, Berlin.
Berghausen, Edw., Leipzig.
Berns, Wilhelm, Kessenich b. Bonn.
Biach, Dr. Jacob, Lettowitz i./Mähren.
Birukow, Wladimir, Moskau.
Blonay, Hary de, Genève.
Blum, Freddy, Mülhausen i./E.
Blümcke, Dr. Adolf, München.
Bonna, Dr. August, Genève.
Bopp, Hermann, Freiburg i./B.
Bowmann, Walker, Berlin.
Brackett, R. N., Baltimore, Md., U. S. A.
Bragard, Max, Berlin.
Brandis, Ernst, Lübeck.
Breyer, Theodor, Jersey City N. J.
Brown, H. C., Strassburg i./E.
Brückner, Carl, Leipzig.
Bruhns, G., Berlin.

Brüning, Gustav von, Würzburg.
Brunn, Otto, Rostock i./M.
Bulach, Wilhelm, München.
Bunge, Gustav, Dresden.
Buser, Othmar, Zürich.
Buss, Julius, Bonn a./Rh.
Chuit, Ph., Lausanne.
Claussen, Dr. Otto, Barmen.
Cloedt, Dr. J. C. Schoeneveld van der, Cjouda.
Coale, Dr. R. D., Baltimore, Md., U. S. A.
Coebergh, J., Leiden.
Cohen, Ernst, Leipzig.
Cooksey, J., London.
Coppel, Jean de, Mülhausen i./E.
Cosack, Felix, Neheim.
Cosineru, Dr., Odessa.
Crampton, C. A., Washington, U. S. A.
Culmann, Carl, Zürich-Fluntern.
Daccomo, Dr. Girolamo, Torino.
Daeumichen, Paul, Berlin.
Davenport, Dr. Bennett F., Boston, Mass., U. S. A.
Delacre, Maurice, Vilvorde près Bruxelles.
Deventer, Dr. Ch. M. van, Amsterdam.
Dietrich, Franz, Erlangen.
Dietzel, A., Strassburg i./E.
Dittrich, Ernst, Breslau.
Dixon, W. H., Strassburg i./E.
Dörkken, Karl, Aachen.
Dorstewitz, Richard, Leipzig.
Drecki, Leon, Charlottenburg.
Dressel, Oskar, Leipzig.
Drory, W., Berlin.
Duggan, Dr. J. R., Baltimore, Md., U. S. A.
Dürr, Felix, Freiburg i./B.
Eberts, Adolf, Wiesbaden.
Ehrhardt, C., Darmstadt.
Eibner, Alexander, München.
Eigel, Dr. Georg, Köln a./Rh.
Emerson, W. H., Baltimore, Md., U. S. A.
Engels, Carl, Aachen.
Epell, Leon, München.
Erlenmeyer, E., Frankfurt a./M.
Ernest, P., Leipzig.
Erp, H. van, Rotterdam.

Fasbender, Heinrich, Freiburg i./B.
Fickert, Dr. E., Dresden.
Field, Walter D., New-Jersey, U. S. A.
Fleischmann, Friedr., München.
Fogh, Johann, Dresden.
Forell, Nathan, Leipzig.
Fraenkel, Adolf, Erlangen.
Franêk, Jaromir, Mülhausen i./E.
Freer, Dr. P. C., Chicago, U. S. A.
Frentzel, Waldemar, } Berlin.
Fritzmann, Ernst, } Berlin.
Fryza, Felix, Breslau.
Gaedt, Paul, Marburg i./H.
Gautier, Maurice, Genève.
Gimbel, Ad., Freiburg i./B.
Goske, A., Heidelberg.
Graeff, Dr. Friedrich, Alkmar.
Graves, E. Ernst, London.
Grünwald, Hermann, Berlin.
Habel, B., Heidelberg.
Habrich, R., Leipzig.
Haegler, J., Genève.
Hagenbach, Eduard, Basel.
Halenke, Dr., Speier.
Hallgarten, Fritz, Berlin.
Harper, Charles A., Ohio, U. S. A.
Hasselbach, Ed., Leipzig.
Hasterlik, Alfred, München.
Hausdörfer, A., Riga.
Häusler, Georg, München.
Hayes, C. W., Baltimore, Md., U. S. A.
Hegeler, Miss Mary, La Salle, Illinois, U. S. A.
Heidlberg, Th., Budapest.
Heilborn, Ernst, Breslau.
Heim, Ernst, Berlin.
Heimann, Jacob, Wysoka.
Helmers, Dr. Otto, Hamburg.
Henschel, Eduard, Berlin.
Heraeus, Dr. Wilhelm, Hanau.
Herbst, Edgar, Offenbach a./M.
Heusler, Fr., Bonn a./Rh.
Hewel, Wilhelm, Aachen.
Heyer, Dr. Albert, Mainz.
Hirsch, Jacob, Freiburg i./B.

Hirschberg, Franz, Zürich-Oberstrass.
Hirschfeld, Boleslaus, Warschau.
Hirschsohn, mag. pharm. Eduard, St. Petersburg.
Hobbs, Wm. K. Baltimore, Md., U. S. A.
Hochheim, Paul, Berlin.
Hoffmann, Aug., Zürich.
Hoffmann, Carl, Zürich-Hottingen.
Hohmann, Carl, Bonn a./Rh.
Holde, David, Berlin.
Holland, Professor Dr. J. M., Philadelphia, Pa., U. S. A.
Holtzwart, R., Berlin.
Holzmann, Ernst, Zürich.
Hornung, Dr. F., Berlin.
Hötte, B., Leipzig.
Hupfeld, Heinrich, Charlottenburg.
Ikuta, Massuo, Erlangen.
Irrgang, Curt, Dresden.
Iwig, Dr. Friedr., Würzburg.
Jaehn, Arwed, } Leipzig.
Jaenecke, P., } Leipzig.
Jandrier, Edmond, Halle a./S.
Jenny, Peter, Zürich.
Jucker, Dr. G. H., Philadelphia, Pa., U. S. A.
Kämnitz, Max, Dresden.
Kapustine, Alex., Moskau.
Kastle, J. R., Baltimore, Md., U. S. A.
Kayser, Albert, München.
Kayser, Paul, Appeldorn.
Kessler, Dr. Arthur, Dresden.
Kiliani, Dr. Martin, Berlin.
Kleber, Clemens, Leipzig.
Klocke, Heinrich, Freiburg i./B.
Klüss, C., Berlin.
Knobloch, Carl, Freiburg i./B.
Kobus, S. D., Pasoeroean (Java).
Kondakow, Iwan, Warschau.
Kook, Eduard, Erlangen.
Köppler, Fritz, Leipzig.
Koreff, Richard, Zürich.
Koschnitzky, Michael, Karlsruhe i./B.
Kothe, R., Leipzig.
Krohn, Dr., Wolfswinkel.
Kues, Dr. W., } Berlin.
Kühling, Dr. Otto, } Berlin.

Kühn, Fr., Würzburg.
Kunst, Hermann, München.
Kuntz, Paul, Erfurt.
Küster, W., Leipzig.
Laist, Alex., Cincinnati, Ohio, U. S. A.
Landau, W., Berlin.
Lang, Eduard, Frauenfeld.
Lang, Emile, Schweizerhalle.
Lang, Johann, München.
Langbein, Leipzig.
Lange, Dr. M., Berlin.
Latham, Peter W., Cambridge.
Lax, Eugen, Neisse.
Lebedinzeff, A., Leipzig.
Leblanc, M., Berlin.
Lehmann, Adolf, Moskau.
Leo, Dr., Berlin.
Leon, J. A., Strassburg i./E.
Leon, J. T., London.
Leone, Dr. F., Palermo.
Lepel-Wieck, Dr. v., Wieck.
Lepéz, Carl, Zurndorf.
Leplay, L. G., Paris.
Leppert, W., Warschau.
Leva, L., Mühlhausen i./E.
Lifschütz, Dr. J., Berlin.
Locht, P. v. der, Freiburg i./B.
Lojander, Hugo, Strassburg i./B.
Longi, Prof. Dr. A., Roma.
Lourié, G. A., Pinsk.
Löwenberg, Dr. Georg, Berlin.
Maass, F., Zürich-Fluntern.
Mac Gill, Nashville, Tenn. U. S. A.
Magdeburg, G., Aachen.
Majert, Dr. W., Grünau.
Mann, Christian, Freiburg i./B.
Marckwald, Dr. W., Berlin.
Marcotte, André, Paris.
Marquardt, A., Aachen.
Marquardt, H., Mülhausen (Ostpreussen).
Matinant, N., Genève.
Matzudeira, Zürich-Fluntern.
Mayr, L., München.
Mehrländer, Dr. H., V. Friedrich Silberhütte b./Harzgerode.

Meissner, Oskar, Dresden.
Meister-Ernst, G., Attendorn.
Melchior, H., München.
Mentha, Dr. Eugen, Ludwigshafen a./Rh.
Messinger, Dr. J., Aachen.
Meyer, Karl, München.
Miller, Harry East, Strassburg i./E.
Miller, John A., Berlin.
Mohler, Johann, Zürich.
Montfort, J., Genève.
Morgenstern, F., Basel.
Moscheles, R., } München.
Miller, Ferd., } München.
Müller, Herm., } München.
Müller, Dr. H., Elberfeld.
Nakasawa, Dr. J., Tokio.
Nefgen, Aug., Bonn a./Rh.
Nemnich, R., Eitorf.
Neubert, A., Berlin.
Neufville, R. de, Frankfurt a./M.
Niederländer, Th., München.
Niewerth, G., Leipzig.
Obermüller, K., Berlin.
Obermüller, Paul, Strassburg i./E.
Oeconomides, L., Zürich-Fluntern.
Olberg, G., Freiburg i./B.
Oppelt, Eug., Wittenberg.
Orth, Ed., Mülhausen i./E.
Oswald, Carl, Genève.
Otten, Arthur, Cincinnati, Ohio, U. S. A.
Otten, G., Karlsruhe i./Br.
Otto, Paul, Rostock.
Otto, Richard, Wiesbaden.
Palmer, Dr. A. G., Delaware, Pa., U. S. A.
Palmer, C. S., Baltimore, Md., U. S. A.
Pampel, Oskar, Göttingen.
Pauli, O., Strassburg i./E.
Petander, A., Leipzig.
Peters, C., Berlin.
Peters, T., Leipzig.
Pfeiffer, Dr. G., New-York.
Pfeiffer, Gustav, Karlsruhe i./B.
Philips, B., Aachen.
Phomina, Mlle. E., Genève.

Picton, P. W., London.
Piel, H., München.
Piloty, Oskar, Würzburg.
Plath, G., Kiel.
Pollitz, G., München.
Prausnitz, Dr. W., Göttingen.
Pückert, Maxim., Leipzig.
Puckall, Dr. W., Berlin.
Raab, Dr. E., Möckern.
Raciborski, M., Krakau.
Ramann, H. E., Harburg.
Rathgen, Dr. F., Berlin.
Rattner, Carl, Göttingen.
Reccura, A., Paris.
Redtenbacher, L., Wien.
Reinisch, E., Professor, Prag.
Reitz, J., München.
Reuter, F., Bonn a./Rh.
Richardson, W. H., Southowram.
Richter, Paul, Leipzig.
Riedel, H., Freiburg i./B.
Roch, Fr., München.
Röhrig, A., Leipzig.
Römer, Dr. A., Ludwigshafen a./Rh.
Roos, J., } Berlin.
Rosenheim, A., } Berlin.
Rothe, Fritz, Aachen.
Rotschy, A., Genève.
Rudelius, Dr. C., Lund.
Rüdiger, H., Leipzig.
Rumpf, Th., Zürich.
Russmann, Dr. A., Berlin.
Ruttau, Dr. R. F., Montreal.
Sadler, P., Middlesbrough.
Sandmeyer, T., Zürich-Fluntern.
Schalk, A., Strassburg i./E.
Scharf, Conrad, München.
Schlaepfer, R., Göttingen.
Schleich, Carl, Tübingen.
Schleicher, Dr. E., Dessau.
Schmid, Alfred, Zürich.
Schmid, Dr. Hans, Basel.
Schmid, Karl, München.
Schmidt, Dr. Albrecht, Strassburg i./E.

Schmidt, Anton, Oberstrass-Zürich.
Schmidt, Franz, Aachen.
Schmidt, Dr. Moritz, Göttingen.
Sch'midt, Rudolf, Leipzig.
Schmitz-Dumont, W., Strassburg i./E.
Schnapauff, E., Rostock.
Schneider, Dr. A., Berlin.
Schniber, Dr. Carl, Elberfeld.
Schnyder, Egm., Basel.
Schuler, J., Glarus.
Schulhöfer, Salomon, München.
Schultz-Hencke, Charlottenburg.
Schultz, Moritz, Kiel.
Schürmann, Emil, Remagen.
Schweitzer, W., Berlin.
Seidl, Dr. Max, Auerbach.
Selden, Ch. C., Bonn a./Rh.
Selmons, F., Berlin.
Sembritzki, F., Berlin.
Senf, Dr. A., Mannheim.
Sestini, Prof. F., Pisa.
Sieber, Dr. W., Wien.
Siebert, H., Bernburg.
Smirnoff, A., Zürich-Fluntern.
Smith, Frank, Michigan, U. S. A.
Solonina, W., St. Petersbourg.
Spiegel, Dr. L., Berlin.
Spilka, J., Reichenberg.
Spiro, Karl, Würzburg.
Stalars, Karl, Lille.
Steche, Dr. A., Leipzig.
Steifon, N., Dresden.
Steiger, Ed., Zürich.
Steiner, Dr. Arnold, Basel.
Steinhart, O., Erlangen.
Stepanoff, M., Genève.
Stern, Jacob, Strassburg.
Steude, Moritz, Oberstrass-Zürich.
Stevens, A., Jacksonville, Ill., U. S. A.
Stich, E., München.
Stobbe, J., Leipzig.
Stocker, H., Hottingen-Zürich.
Stoklasa, J., Pecek.
Stood, A., Freiburg i./B.

Stricker, Th., Strassburg i./E.
Stursberg, J., Bonn a./Rh.
Stylos, Nic. B., München.
Sutkowski, J. von, Charlottenburg.
Tamba, Dr. K., Erlangen.
Teisler, E., Leipzig.
Thieme, A., Dresden.
Thurnauer, G., Berlin.
Tornero, Dr. Juan, Santiago (Chile).
Tostmann, Carl, Göttingen.
Tournayre, P., St. Denis.
Traumann, Dr. V., Zürich.
Traumüller, Dr. F., Leipzig.
Truhlár, Dr. J., Konojed.
Tschacher, Oswald, Riegersdorf.
Tschirch, Dr. A., Berlin.
Turner, Dr. W., Göttingen.
Tust, Paul, Berlin.
Uebel, Dr., München.
Ulrich, Gustav, Klagenfurt.
Ulrich, Henry, Kácow p. Vlascén.
Vahanian, Hemaiak, } Leipzig.
Valentin, V., } Leipzig.
Valeur, F., Mülheim a./Rh.
Varnholt, L., Rostock i./M.
Veillon, E., Genève.
Voit, E., Leipzig.
Vulté, Dr. H., New York.
Waibel, L. Zürich.
Waldbauer, J., Freiburg i./B.
Walker, Prof. Ch., Knoxville, Tenn., U. S. A.
Warnhold, L., Rostock.
Warrington, A., Liverpool.
Weber, Everhard, Bonn a./Rh.
Weinberg, J., Leipzig.
Weise, W., Leipzig.
Weller, O., Aachen.
Wenck, G., Leipzig.
Wende, Hermann, Charlottenburg.
Wendriner, M., Görbersdorf.
Wenk, G., Mühlhausen.
Wenzing, Max, Würzburg.
Westenhoff, John Herm., Cincinnati, Ohio, U. S. A.
Wimmer, Dr. H., Werder b./Potsdam.

Winter, H., Kagok b./Kemanglen.
Winzer, Dr. Hugo, London.
Wittkopp, Herm., Bonn a./Rh.
Wladika, Julius, Wien.
Wolfien, R., Freiburg i./Br.
Woltereck, H., Leipzig.
Wucherer, Karl, Würzburg.
Zelinsky, N., Odessa (Russland).
Ziemssen, H., Tübingen.
Zikes, Dr. H., Wien.
Zürser, Dr. R., Hausen a. Albis.
Zuschlag, Georg, Freiburg i./Br.

Ferd. Tiemann,
z. Z. Schriftführer.

Nächste Sitzung: Montag, 9. Januar 1888, Abends 7 1/2 Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Errata

See pages:

2266 ✓
2561 ✓
2771 ✓
3024 ✓
3165 ✓
3269 ✓

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 027839395